

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ LAURENT

INGÉNIEUR E. N. S. C. M.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1^{re} THÈSE

RÉACTION DE RITTER SUR DES COMPOSÉS
POSSÉDANT UN GROUPEMENT PHÉNYLE

2^e THÈSE

DIFFÉRENTES MÉTHODES DE COMPTAGE DU C¹⁴

Soutenues le 29 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

M. M. MOUSSERON, *Professeur,*

Président.

Mlle G. CAUQUIL, *Professeur*

M. R. LAFONT, *Maître de Conférences*

} *Assesseurs*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

Réaction de Ritter sur des composés
possédant un groupement phényle

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PAR

ANDRÉ LAURENT

INGÉNIEUR E. N. S. C. M.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

1^{re} THÈSE

RÉACTION DE RITTER SUR DES COMPOSÉS
POSSÉDANT UN GROUPEMENT PHÉNYLE

2^e THÈSE

DIFFÉRENTES MÉTHODES DE COMPTAGE DU C¹⁴

Soutenues le 29 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

M. M. MOUSSERON, <i>Professeur,</i>	<i>Président.</i>
Mlle G. CAUQUIL, <i>Professeur.</i>	} <i>Assesseurs</i>
M. R. LAFONT, <i>Maître de Conférences</i>	

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	P. MATHIAS, Zoologie et Biologie générale.
<i>Assesseur</i>	J. SALVINIEN, Chimie Physique.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	J. PAVILLARD, R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.
<i>Professeurs titulaires</i>	M. MOUSSERON, Chimie organique. L. EMBERGER, Botanique. C. BOUHET, Physique. P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie. Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie générale. Mlle G. CAUQUIL, Chimie organique. J. GRANIER, Physique. J.-L. TROCHAIN, Botanique coloniale. C. COUCHET, Mécanique Supérieure. Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique. P. SILBER, Chimie minérale. J. AVIAS, Géologie. P. DIVE, Mathématiques. P. VIELES, Chimie. J. RABINOVITCH, Physique. E. KAHANE, Chimie biologique. P. LAURENT, Chimie.
<i>Professeurs sans chaire</i> ...	J. MOTTE, Botanique. J.-J. MOREAU, Mathématiques. B. CHARLES, Mathématiques C. CHALIN, Physique. R. JACQUIER, Chimie. R. JOUTY, Physique. R. NOZERAN, Botanique.
<i>Maîtres de Conférences</i>	J. JULLIEN, Chimie. R. LAFONT, Physique. I. ASSENMACHER, Physiologie animale. J. FALGUEIRETTES, Minéralogie. L. EUZET, Zoologie. C. ROUMIEU, Mathématiques. J. PERETTI, Physique. M. MATTAUER, Géologie. P. CAILLON, Physique. J. REMY, Géologie. G. TOURNE, Chimie minérale. H. ANDRILLAT, Astronomie. P. MURAOUR, Géophysique appliquée. Mme VERNET-CORNUBERT, Biologie animale. A. BONNET, Botanique. P. DEMANGEON, Géologie. E. GROUBERT, Physique.
<i>Chargé d'enseignement</i> ...	M. LEFRANC, Mathématiques.
<i>Secrétaire principal</i>	E. SIAU.



A MA FEMME

A MON FRÈRE

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR CAUQUIL

Professeur à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LAFONT

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

AVANT - P R O P O S

Que cette thèse soit le témoignage de ma sincère gratitude envers Monsieur le Professeur MOUSSERON qui m'a fait l'honneur de m'accepter parmi ses élèves. La haute qualité de son enseignement a largement contribué à ma formation personnelle. Son dynamisme et son enthousiasme scientifique resteront toujours pour moi un exemple.

Je remercie vivement Mademoiselle le Professeur CAUQUIL pour son enseignement et l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur LAFONT qui a bien voulu siéger à ce jury et qui a aimablement guidé la réalisation de mon second sujet.

Monsieur CHRISTOL, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a guidé ce travail. Je suis heureux de lui dire mon attachement et ma reconnaissance.

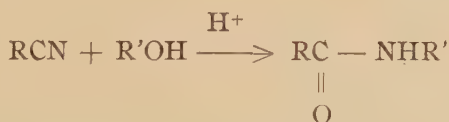
Mes remerciements s'adressent également à tous les Professeurs de la Faculté des Sciences et de l'École qui ont contribué par leur enseignement à ma formation scientifique.

Je n'oublie pas tous mes amis de laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie. Grâce à eux, mon travail a été plus facile et plus agréable.

A. L.

INTRODUCTION

L'idée de faire réagir un nitrile sur un carbure éthylnique ou un alcool est déjà ancienne, puisque dès 1930 WIELAND et DORRER [1] préparaient le dérivé formylé de la cyclohexylamine par action du cyclohexène sur l'acide cyanhydrique. Ce n'est cependant qu'en 1947 que RITTER généralisa cette réaction [2, 3]. Cet auteur a montré qu'en milieu acide un nitrile est susceptible de réagir sur un carbure éthylnique ou sur un alcool pour conduire à la formation d'un amide N substitué :



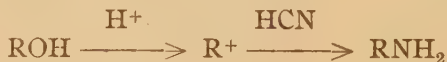
Cependant RITTER ne semble pas avoir soupçonné que des transpositions moléculaires peuvent intervenir dans ce type de réaction. Ce sont les travaux de CHRISTOL, JACQUIER et MOUSSERON [4, 5, 6, 7, 8] qui permirent de classer la réaction de Ritter parmi les réactions acidocatalysées susceptibles de conduire à des transpositions moléculaires. De plus ces auteurs ont su montrer l'étroite analogie de cette réaction avec le réarrangement de Wagner-Meerwein tout en faisant ressortir le caractère propre de cette transposition. Ce travail avait cependant été limité à la série alicyclique.

Notre intention était d'étendre l'étude de ces transpositions aux phénylcarbinols. Nous verrons que ce but a dû être élargi. Avant d'entreprendre l'exposé et la discussion des résultats expérimentaux fournis par la réaction de Ritter, il nous paraît nécessaire de préciser deux conventions que nous avons adoptées pour donner plus de clarté à notre travail :

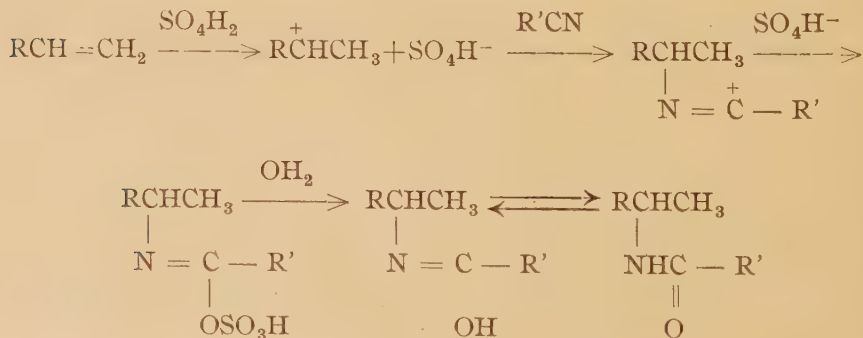
1^o) Nous avons souvent substitué l'emploi de l'acide cyanhydrique à celui d'un nitrile. La réaction de Ritter conduit alors à la formation du dérivé formylé de l'amine. Ce dérivé formylé présente l'avantage d'être aisément hydrolysable en milieu acide et permet ainsi l'obtention de l'amine elle-même. Pour plus de clarté dans l'exposé de nos résultats nous éviterons en général de parler du dérivé formylé, et nous écrirons que l'action de l'acide cyanhydrique sur un alcool conduit à une amine.

2^o) L'étude du mécanisme des transpositions moléculaires du type rétropinacologique pose de nombreux problèmes qui ont été largement exposés et discutés. Ces réactions impliquent la formation et le réarrangement « d'un intermédiaire » non isolable. Les travaux d'INGOLD [9], de WINSTEIN [10] et de CRAM [11] ont montré que la nature de cet intermédiaire varie avec le processus réactionnel : dans le cas des réactions SN_1 ces auteurs admettent la formation d'un ion carbonium transitoire R^+ ; dans les autres processus réactionnels l'étape intermédiaire nécessiterait le passage par une forme ou moins complexe.

Pour plus de clarté dans notre exposé, que la réaction soit ou non du type SN_1 , nous écrirons que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ou le carbure éthylénique engendre la formation d'un ion carbonium R^+ :



Depuis les travaux de Ritter de nombreux auteurs se sont penchés sur l'étude du mécanisme de l'addition des nitriles sur les alcènes ou les alcools en milieu acide. La plupart de ces travaux sont en faveur de la formation d'un ion nitrilium. CAIRNS et SCHREIBERT [12] proposent l'intervention des réactions ioniques suivantes :



De nombreux résultats sont en faveur de cette hypothèse. C'est ainsi que RITTER et TILLMANNS [13] obtiennent une oxazine par action de l'acétonitrile sur le méthyl-2 pentanediol-2,4. Ces auteurs pensent que le carbonium tertiaire réagit sur le nitrile de façon normale et qu'il y a cyclisation par suite de l'intervention d'un des doublets électroniques libres de l'oxygène de la fonction alcool secondaire. Il en est de même avec les thiols éthyléniques [14] qui conduisent à des thiazolines. Ce mécanisme a reçu une confirmation dans les récents travaux de CAIRNS [15].

Nous n'avons pas l'intention de discuter ce mécanisme réactionnel. Le but que nous nous sommes proposés est tout autre. Nous envisageons d'étudier la réactivité et la stabilité des différents ions carboniums formés à partir des phénylcarbinols dans la réaction de Ritter.

Nous nous attacherons donc surtout à comparer des phénylcarbinols de structure différente sans chercher à approfondir le comportement d'une structure particulière.

CHAPITRE I

ALCOOLS BENZyliques SECONDAIRES POSSÉDANT AU MOINS UN ATOME D'HYDROGÈNE SUR LE CARBONE EN β DU PHÉNYLE

(Tableau I)

Phénylcarbinols aliphatiques

L'action de l'acide cyanhydrique sur le phényl-1 éthanol (I, $R_1 = R_2 = H$) conduit à l'amine de substitution, la phényl-1 éthylamine avec un rendement de 60 % (II, $R_1 = R_2 = H$). Cet alcool traité par le benzonitrile mène au dérivé benzoylé de cette même amine. La réaction est quantitative. Le phényl-1 propanol-1 (I, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$) et le phényl-1 méthyl-2 propanol (I, $R_1 = R_2 = CH_3$) conduisent aux mêmes résultats : formation des amines de substitution (II) correspondantes.

Phénylcarbinols alicycliques

Nous nous sommes limités à l'étude du phénylcyclohexylcarbinol, du phénylcyclopentylcarbinol et du phénylcyclobutylcarbinol (I bis, $n = 6, 5, 4$). Ces alcools conduisent aux amines de substitution correspondantes (II bis). Les rendements en amine diminuent avec le nombre d'atomes de carbone dans le cycle : 65 %, 55 %, 45 %. L'action du benzonitrile conduit, de même, au dérivé benzoylé de l'amine de substitution.

Identification des amines obtenues

La plupart de ces amines étaient déjà décrites dans la littérature. Nous avons cependant tenu à les identifier en effectuant leur synthèse au moyen de la réaction de Leuckart sur les cétones correspondantes (III et III bis). La phénylcyclopentylcétone et la phénylcyclohexylcétone ont été obtenues par oxydation sulfochromique des alcools correspondants. La phénylcyclobutylcétone (V) et l'alcool correspondant (VI) ont été synthétisés de la façon suivante : l'action de l'anhydride sélénieux en présence d'eau oxygénée sur la cyclopentanone conduit à l'acide cyclobutane carboxylique (IV) [16]. La réaction de Friedel et Crafts sur le chlorure d'acide donne la phénylcyclobutylcétone (V), qui, par réduction par l'hydrure d'aluminium lithium, conduit au cyclobutylphénylcarbinol (VI).

Etude des résultats obtenus

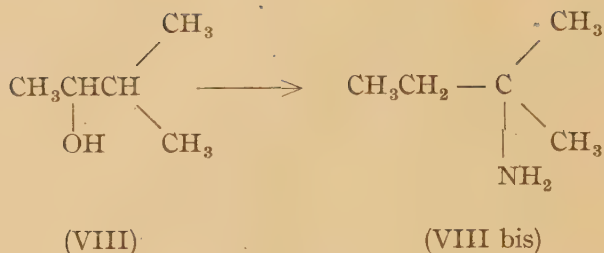
Nous allons tout d'abord comparer nos résultats avec ceux fournis par la réaction de Ritter lorsque le groupe phényle est remplacé par un groupe méthyle.

a) Réaction de Ritter sur l'isopropanol et le butanol-2.

Dans une publication déjà ancienne [2] RITTER étudie l'action d'un nitrile sur de nombreux alcools aliphatiques. Il obtient en général de bons rendements, sauf pour l'isopropanol. Ultérieurement JACQUIER et CHRISTOL [5] ont constaté que le butanol-2 réagit mal avec les nitriles. Au contraire nous voyons qu'en série aromatique la réaction de Ritter s'effectue avec de bons rendements sur le phényl-1 éthanol-1 et le phényl-1 propanol-1. Ces résultats sont vraisemblablement dus au fait bien connu [9] que le remplacement d'un méthyle par un phényle abaisse de façon appréciable l'énergie d'ionisation de la liaison C-X, donc facilite la formation du carbonium. Cette plus grande facilité d'ionisation se rencontre en effet dans un grand nombre de réactions : solvolysse du chloro-2 butane et du phényl-1 chloro-1 propane, désamination nitreuse [17], etc...

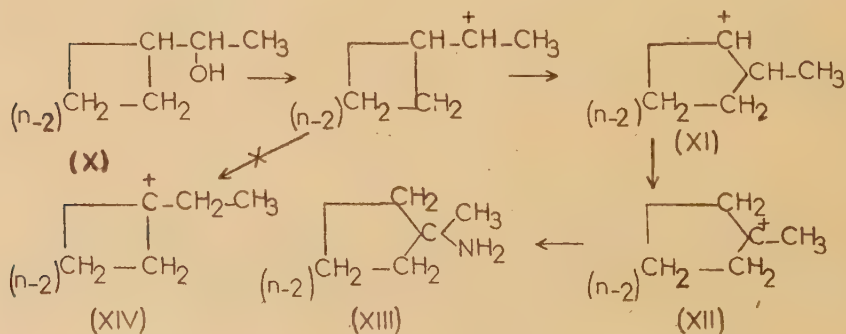
b) α) Réaction de Ritter sur le méthyl-3 butanol-2 (VIII) et le cyclohexyl-1 éthanol (IX) [5].

JACQUIER et CHRISTOL ont montré que ces deux alcools conduisent respectivement au méthyl-2 amino-2 butane (VIII bis) et à l'éthyl-1 cyclohexylamine (IX bis). Ils donnent donc lieu à une transposition prototropique :



β) Réaction de Ritter sur le cyclopentyl-1 éthanol (X, n = 5)
et le cyclobutyl-1 éthanol (X, n = 4) [7].

Il y a ici une réaction comportant d'abord une transposition provoquant une augmentation de cycle ($\text{X} \longrightarrow \text{XI}$), puis une transposition prototropique ($\text{XI} \longrightarrow \text{XII}$) amenant la formation d'un ion carbonium tertiaire. Le cyclobutyl-1 éthanol (X, n = 4) donne ainsi naissance à la méthyl-1 cyclopentylamine et le cyclopentyl-1 éthanol (X, n = 5) conduit à la méthyl-1 cyclohexylamine (XIII) :



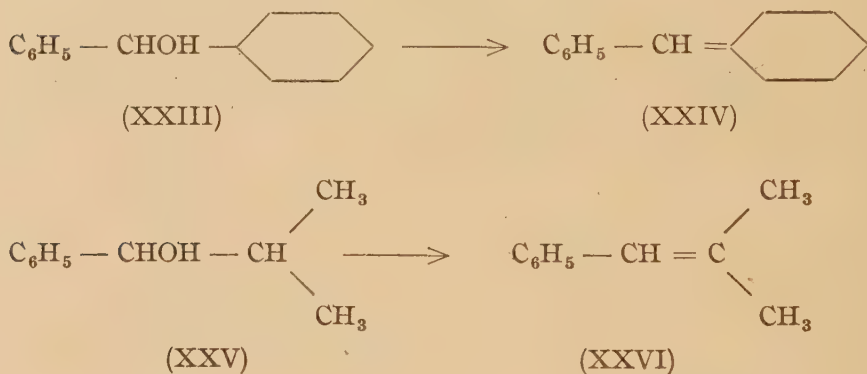
Le comportement des quatre alcools aliphatiques précédents (VIII, IX, X $n=4,5$) a été interprété par la théorie de Brown relative au concept de l'« I-strain » [5]. Cette théorie permet de montrer que la réaction s'oriente vers la voie nécessitant la moindre énergie d'activation, et que la stabilisation par résonance n'est pas le facteur prédominant. Qu'il y ait simple déplacement (alcools VIII et IX) ou augmentation de cycle d'abord et déplacement ensuite (alcools X $n=4,5$), les amines obtenues sont des amines de transposition. L'effet d'hyperconjugaison du groupement méthyle est insuffisant pour stabiliser l'ion secondaire intermédiaire.

Au contraire, nos résultats montrent que si nous remplaçons le méthyle par un groupement phényle, la stabilisation par résonance devient le facteur prédominant, puisque le phénomène de résonance entre le noyau phényle et le carbonium est suffisant pour stabiliser ce dernier (XV, XVI, XIX et XX), et interdire aussi bien la formation des amines de déplacement (XVII et XVIII) que des amines d'augmentation de cycle (XIX et XX) :

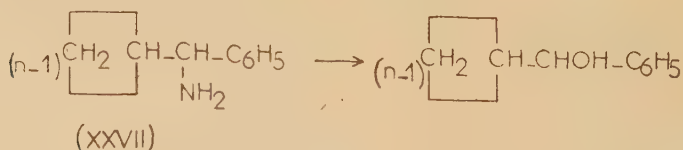


Des résultats absolument identiques à ceux fournis par la réaction de Ritter se retrouvent dans la déshydratation des phénylcarbinols et dans la désamination nitreuse d'amine benzylique :

a) PREVOST [20] a montré que la déshydratation du phénylcyclohexylcarbinol conduit uniquement au benzylidèncyclohexane. Nous avons été amenés (chap. III) à effectuer la déshydratation de cet alcool (XXIII) et de l'isopropylphénylcarbinol (XXV) par le bisulfate de potassium. Ces deux alcools ne nous ont fourni que les carbures de conjugaison : le benzylidèncyclohexane (XXIV) et le diméthyl-2,2 styrène (XXVI) que nous avons identifiés à l'aide de leur spectre ultraviolet :



b) Par ailleurs, par désamination nitreuse du phénylcyclohexylaminométhane (XXVII, $n = 6$) ELPHIMOFF-FELKIN et TCHOUBAR [23] n'obtiennent que l'alcool de substitution, le phénylcyclohexylcarbinol et notent même l'absence de carbure éthylénique. De même SMITH et BAER [22] ont montré que la désamination nitreuse du phénylcyclopentylaminométhane (XXVII, $n = 5$) conduit uniquement au phénylcyclopentylcarbinol :



Les résultats que nous avons acquis avec les phénylcarbinols sont donc en accord avec ceux obtenus dans d'autres réactions acidocatalysées : l'ion intermédiaire formé en α du phényle est suf-

fisamment stabilisé par résonance avec le noyau aromatique pour ne pas donner lieu par transposition prototropique, ou augmentation de cycle, à un ion tertiaire.

Nous avons vu que dans la réaction de Ritter un carbonium aliphatique secondaire se transposait en un carbonium aliphatique tertiaire plus stable et qu'il n'en est pas de même avec un carbonium benzylique secondaire. Il nous a paru dès lors intéressant de chercher à savoir si un carbonium aliphatique secondaire était susceptible de conduire à un carbonium benzylique secondaire. C'est dans ce but que nous avons appliqué la réaction de Ritter au phényl-1 propanol-2. En effet, si la différence de stabilité entre l'ion initialement formé et l'ion benzylique, correspondant à une transposition prototropique, est suffisamment grande, cette transposition prototropique pourra avoir lieu — si, au contraire, leur différence de stabilité est faible, la transposition ne s'effectuera pas et l'amine de substitution prendra naissance.

CHAPITRE II

PHÉNYL-1 PROPANOL-2 ET ALLYLBENZÈNE

(Tableau II)

L'action de l'acide cyanhydrique sur le phényl-1 propanol-2 (XXVIII) donne lieu à une transposition prototropique : on isole la phényl-1 propylamine-1 (XXIX) (rendement = 60 %) que nous avons déjà obtenue par réaction de Ritter à partir de l'alcool correspondant, le phényl-1 propanol-1 (I), et identifiée par action du formamide sur la phényléthylcétone (III). Une réaction de substitution aurait donné la phényl-1-propylamine-2 (XXX) que nous avons tenue à synthétiser par réaction de Leukart sur la benzyl-méthylcétone (XXXI).

RITTER [3], par action de l'acétonitrile sur l'allylbenzène (XXXII) obtient le dérivé acétylé de la phényl-1 propylamine-2 (XXX) : il n'observe donc pas de transposition.

Ce résultat nous a paru en désaccord avec notre étude sur le phényl-1 propanol-2. Nous avons donc fait réagir l'acétonitrile sur l'allylbenzène dans les mêmes conditions que RITTER, c'est-à-dire en ajoutant l'allylbenzène au mélange d'acétonitrile et d'acide sulfurique. Nous avons bien obtenu le dérivé acétylé de la phényl-1 propylamine-2 que nous avons hydrolysé par l'acide chlorhydrique pour identifier sans ambiguïté l'amine (XXX) par son dérivé benzoylé et son picrate.

Le travail effectué par RITTER et KALISH [3] avait pour but d'étudier et de synthétiser des amines par action d'un nitrile sur des alcools ou des carbures. Ces auteurs emploient l'acide cyanhydrique et hydrolysent ensuite le dérivé formylé intermédiaire. Seul l'allyl-

benzène est traité par l'acétonitrile. Ce détail nous ayant surpris nous avons fait réagir l'allylbenzène (XXXII) sur l'acide cyanhydrique suivant notre technique habituelle. Nous avons alors obtenu après hydrolyse, l'amine de transposition (XXIX), la phényl-1 propylamine-1, déjà identifiée.

Il nous a dès lors paru intéressant d'effectuer une étude systématique de la réaction de Ritter sur l'allylbenzène et le phényl-1 propanol-2.

A — Etude du phényl-1 propanol-2 (XXVIII)

1^o Action de l'acide cyanhydrique

Comme nous l'avons vu l'action de l'acide cyanhydrique en présence d'oxyde de butyle conduit après hydrolyse à la phényl-1-propylamine-1 (XXIX).

2^o Action du benzonitrile

L'action du benzonitrile a été étudiée d'abord sans solvant, puis en présence d'un solvant, l'oxyde de butyle. Dans les deux cas on isole uniquement le dérivé benzoylé de l'amine de transposition : la phényl-1 propylamine-1 (XXIX).

Donc quelle que soit la technique utilisée l'alcool conduit toujours au produit de transposition.

B — Etude de l'allylbenzène (XXXII)

Nous avons au préalable tenu à vérifier que l'échantillon d'allylbenzène utilisé ne contenait pas de trace de carbure de conjugaison, le phényl-1 propène. Le spectre ultra-violet de notre échantillon nous a effectivement montré l'absence de la bande styryle ($\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 247 \text{ m}\mu$).

1^o Action de l'acide cyanhydrique

Nous avons vu que l'acide cyanhydrique conduit à l'amine de transposition (XXIX).

2^o Action de l'acétonitrile — sans solvant

En accord avec les résultats obtenus par RITTER [3] l'addition d'allylbenzène à un mélange d'acétonitrile et d'acide sulfurique conduit, après hydrolyse, à la phényl-1 propylamine-2 (XXX). Nous n'avons pu mettre en évidence que l'amine XXX sans qu'il nous soit possible de dire s'il ne se forme pas une petite quantité de l'isomère de transposition (XXIX).

3^o) Action du benzonitrile

α) Sans solvant

Nous sommes revenus à notre technique habituelle : addition de l'acide sulfurique au mélange carbure-nitrile. L'allylbenzène conduit avec un rendement de 80 % à un mélange de dérivé benzoylé formé d'environ :

— 95 % du dérivé benzoylé de l'amine normale, la phényl-1 propylamine-2 (XXX) ;

— 5 % du dérivé benzoylé de l'amine de transposition la phényl-1 propylamine-1 (XXIX).

β) Avec un solvant : l'oxyde de butyle.

En présence d'oxyde de butyle, l'allylbenzène conduit uniquement, avec un rendement de 60 %, au dérivé benzoylé de l'amine de transposition (XXIX).

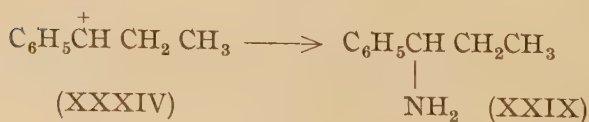
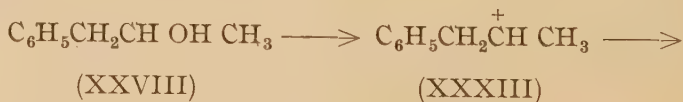
En résumé :

a) L'allylbenzène, en présence d'oxyde de butyle conduit toujours à une transposition. En l'absence d'oxyde de butyle, il donne lieu à une simple réaction d'addition. Seulement 5 % de transposition ont pu être mis en évidence avec le benzonitrile.

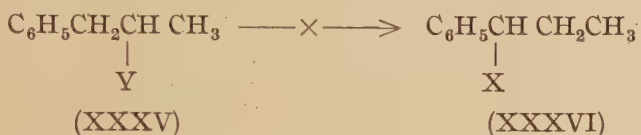
b) Le phényl-1 propanol-2 et l'allylbenzène, traités dans les mêmes conditions par le benzonitrile sans solvant, conduisent respectivement au produit de transposition et au produit d'addition.

I. Etude du comportement du phényl-1 propanol-2.

Nous avons vu que le phényl-1 propanol-2 conduit toujours à l'amine de transposition. L'ion initial XXXIII donne naissance au carbonium benzylique secondaire XXXIV par transposition prototrope :



Dans la réaction de Ritter on ne connaissait encore aucun exemple d'alcool secondaire qui par transposition conduise à une amine en position secondaire. En effet dans tous les cas étudiés une transposition à partir d'un alcool secondaire conduit toujours à une amine en position tertiaire [4, 5, 6, 7, 8]. De plus, il n'existe, à notre connaissance, aucune réaction acido-catalysée qui, par transposition, conduise d'un composé ayant la structure XXXV identique à celle du phényl-1 propanol-2, à un composé de structure XXXVI identique à la phényl-1 propylamine :



Il existe cependant de nombreux exemples montrant que les ions secondaires en α du groupe phényle sont plus stables que les ions secondaires en β :

a) Une étude comparée [24] de la vitesse de déshalogénéation du phényl-1 chloro-1 propane et du phényl-1 chloro-2 propane montre que ce dernier se solvolyse plus lentement. Or il est bien connu que la vitesse de solvolyse est en rapport direct avec la stabilité de l'ion intermédiaire.

b) L'action de l'acide hypochloreux sur le phényl-1 propène trans conduit uniquement à l'addition de chlore en β [25]. L'absence de chlore en α est une indication pour la formation privilégiée du carbonium en α du phényle.

c) L'ouverture par l'acide chlorhydrique anhydre du phényl-1 époxy-1,2 propane trans conduit à la fixation de l'ion chlorure en α du phényle [25]. L'ion époxydonium intermédiaire s'ouvre donc uniquement en α du phényle, ce qui entraîne la formation de l'ion benzylique.

II. Etude de la différence de comportement du phényl-1 propanol-2 et de l'allylbenzène dans la réaction de Ritter.

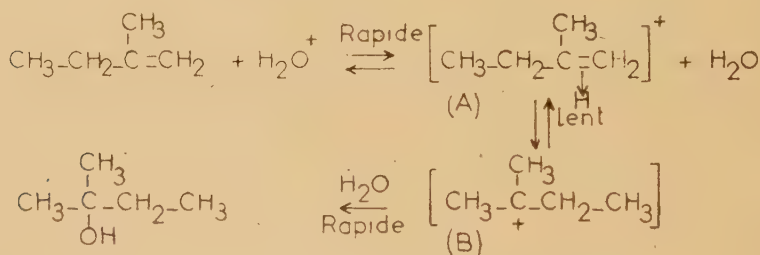
Nous avons vu qu'en présence d'oxyde de butyle, l'acide cyanhydrique et le benzonitrile conduisent toujours au produit de transposition, qu'ils agissent sur l'alcool ou sur le carbure. C'est le résultat normalement attendu. De nombreuses réactions acido-catalysées montrent en effet qu'un alcool et le carbure éthylénique correspondant conduisent au même produit de transposition : on admet en effet qu'ils donnent naissance aux mêmes ions carboniums intermédiaires ; c'est ainsi que le cyclohexène et le cyclohexanol traités en milieu sulfurique par l'acide formique [26] conduisent tous deux, à

des mélanges identiques d'acide cyclohexanecarboxylique et d'acide méthyl-1 cyclopentanecarboxylique.

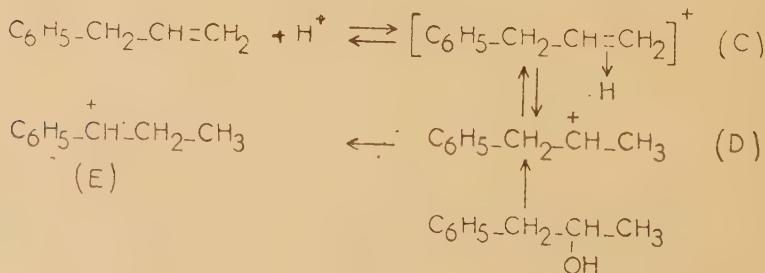
Par contre, nous voyons que le phényl-1 propanol-2 et l'allyl-benzène traités par le benzonitrile, sans solvant, se comportent différemment. Dans le cas de l'allylbenzène, pour essayer d'augmenter la quantité de produit transposé, nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier la température de la réaction entre 40° et 70°. Nous n'avons jamais observé plus de 5 % de transposition.

Nous n'avons trouvé qu'une seule étude mentionnant le comportement différent d'alcool et de carbure éthylénique quand ils sont soumis à la même réaction [27] : le diméthyl-3,3 butanol-2 mis en présence d'acide chlorhydrique, conduit presque uniquement au dérivé chloré de transposition, alors que le tertiobutyléthylène ne donne que 60 % du produit de transposition avec l'acide chlorhydrique et 10 % seulement avec l'acide iodhydrique.

Nous avons relevé une étude intéressante de réaction d'addition sur des carbures éthyléniques : dans le passage en milieu acide du méthyl-2-butène-1 à l'alcool tertioamylique TAFT [28] montre que l'étape lente est la transformation du carbonium (A) en carbonium (B) :



Dans la réaction de RITTER sur l'allylbenzène nous pourrions donc avoir le schéma suivant :



Si, par analogie avec le travail de TAFT, on admet qu'il y a équilibre entre les ions (C) et (D) et que cet équilibre est lent à s'établir, on conçoit que le benzonitrile puisse réagir sur l'ion (D) au fur et à mesure de sa formation pour donner naissance presque exclusivement au produit de substitution. La formation de l'ion (D) à partir de l'alcool doit être plus rapide qu'à partir du carbure, puisqu'elle ne comporte pas le passage par l'ion (C). La transposition du carbonium D en l'ion E n'est pas alors ralentie par la formation lente de D. On conçoit dès lors que l'alcool, contrairement au carbure, donne naissance à l'amine de transposition. L'introduction dans la théorie de TAFT de l'ion (A) comme intermédiaire dans la formation du carbonium (B) met en fait en évidence la différence entre une réaction d'addition sur un carbure et une réaction de substitution : c'est en effet la différence des mécanismes entre l'addition et la substitution qui est à l'origine des divergences observées dans le comportement de l'allylbenzène et du phényl-1 propanol-2.

Lorsque la réaction a lieu en présence d'oxyde de butyle le processus de formation des ions C, D et E est vraisemblablement le même, mais il faut alors tenir compte de l'énergie de solvation de ces ions.

SWAIN a montré [29] que la solvation peut gêner ou favoriser un processus réactionnel : c'est ainsi qu'il admet qu'un ion cyclique est associé à une énergie de solvation plus faible ou plus forte que celle de l'ion classique et que, par suite, le solvant peut s'opposer au passage de l'ion classique à l'ion cyclique et favoriser ainsi la réaction normale au détriment de la transposition ou inversement.

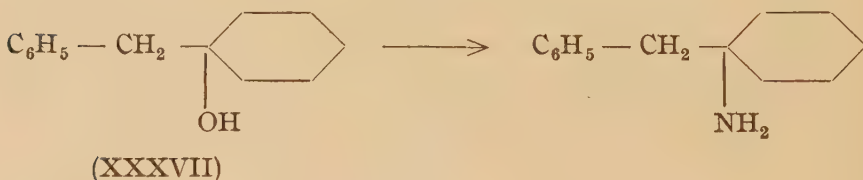
Dans le cas de l'allylbenzène, la solvation de l'ion (C) par l'oxyde de butyle favoriserait sa transformation en ion D, ou ralentirait l'action du nitrile, car ce dernier peut être lui aussi solvato.

Dans le premier chapitre nous avons montré que les phénylcarbinols secondaires possédant un atome d'hydrogène sur le carbone en β du phényle ne conduisent pas par transposition prototropique à une amine en position tertiaire. L'étude du phényl-1 propanol-2 nous montre maintenant qu'un benzylcarbinol secondaire peut conduire par transposition prototropique à l'amine en α du groupement phényle. Il nous a paru dès lors nécessaire de savoir si cette transposition avait lieu avec les benzylcarbinols tertiaires.

CHAPITRE III

BENZYL CARBINOLS TERTIAIRES

L'action de l'acide cyanhydrique sur le benzyl-1 cyclohexanol (XXXVII) conduit avec un rendement de 60 % à l'amine de substitution le benzyl-1 amino-1 cyclohexane :



Nous avons identifié cette amine par son dérivé benzoylé décrit dans la littérature [30]. Ce dérivé benzoylé a été aussi obtenu avec un rendement de 66 % par action du benzonitrile sur l'alcool.

En série cyclopentanique, le benzyl-1 cyclopentanol (XXXVIII) mène au benzyl-1 amino-1 cyclopentane avec un rendement de 35 %. Cette amine a été aisément caractérisée par son dérivé benzoylé décrit par KORNBLUM [30] et identique à celui que nous avons obtenu par action du benzonitrile sur l'alcool (Rendement 40 %).

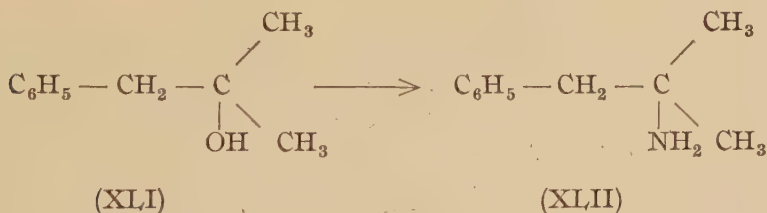


Bien qu'elle soit d'un abord plus difficile la série cyclobutanique a été étudiée : le benzyl-1-cyclobutanol (XXXIX) conduit avec un rendement de 45 % à une amine encore inconnue le benzyl-1 amino-1 cyclobutane (XL) :



Une réaction de transposition pouvait conduire, soit au phényl-cyclobutylaminométhane que nous avons déjà décrit (chapitre I) soit à la phényl-1 cyclopentylamine. L'amine obtenue est différente de cette dernière que nous décrivons ultérieurement.

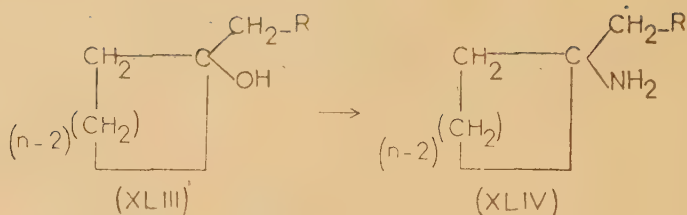
En série aliphatique le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 (XLI) avait déjà été étudié par RITTER [3]. Nous obtenons l'amine de substitution (XLII) (rendement 70 %) déjà décrite par son dérivé benzoylé, que nous avons aussi préparé par action du benzonitrile (rendement 80 %).



La réaction de Ritter appliquée aux benzylcarbinols tertiaires constitue donc une méthode rapide de synthèse des amines correspondantes dont la préparation par les méthodes classiques présente de nombreuses difficultés [30-31].

Les bons rendements obtenus dans la réaction de Ritter sur ces alcools sont sûrement dus à la facilité de formation des ions carboniums tertiaires : on sait en effet que la facilité de formation des carboniums décroît dans l'ordre Tertiaire > Secondaire > Primaire [32].

JACQUIER et CHRISTOL [6, 7] ont déjà noté l'absence de transposition dans l'étude d'alcools tertiaires aliphatiques possédant une structure identique à celle des benzylcarbinols tertiaires ci-dessus. En effet ces auteurs ont montré que les alcoyl-1 cyclanols (XLI) conduisent toujours à l'amine de substitution (XLIV) quel que soit



n ($n = 4, 5, 6, 7$) ($R = H, CH_3, CH_2-CH_3$). Ils attribuent l'absence de transposition à la stabilité du carbonium tertiaire. Le remplacement du radical R par un groupe phényle ne semble donc pas apporter de modifications dans le comportement de ces alcools tertiaires.

Nous avons vu (chapitre I), qu'un carbonium secondaire en α du noyau aromatique ne se transpose pas en un carbonium tertiaire. L'étude des benzylcarbinols tertiaires nous montre maintenant que la transposition inverse, passage d'un carbonium aliphatique tertiaire à un carbonium benzylique secondaire, ne s'effectue pas. Il semble donc que ces deux ions soient suffisamment stables et suffisamment réactifs pour ne pas se transformer l'un en l'autre. Il nous a paru dès lors intéressant de chercher à savoir si l'un de ces deux carboniums pouvait se former préférentiellement. Pour cela nous avons soumis à la réaction de Ritter des molécules dont la structure n'impose pas à priori la formation du carbonium sur le carbone secondaire en α du phényle ou sur le carbone tertiaire. C'est dans ce but que nous avons étudié le comportement, d'une part des deux carbures éthyléniques suivants, le diméthyl-2,2 styrène et le benzylidène cyclohexane, et d'autre part du phényl-1 méthyl-3 butanol-2 (Tableau III). Le benzylidèncyclohexane et le diméthyl-2,2 styrène peuvent en effet donner naissance, par addition d'un proton, soit au carbonium benzylique secondaire, soit au carbonium aliphatique tertiaire. L'ion issu du phényl-1 méthyl-3 butanol-2 pourra évoluer, soit comme le carbonium secondaire en β du phényle issu du phényl-1 propanol-2 et conduire à la phényl-1 méthyl-3-butylamine, soit comme un carbonium secondaire aliphatique en α d'un carbone trisubstitué et donner ainsi naissance par transposition prototropique à la phényl-4 méthyl-2 butylamine.

Etude du diméthyl-2,2 styrène et du benzyldènecyclohexane (Tableau III).

La déshydratation par le sulfate acide de potassium du phényl-1 méthyl-2 propanol et du cyclohexylphénylcarbinol conduit, comme l'a montré l'étude des spectres ultra-violetes (Chapitre I), au diméthyl-2,2 styrène (XLV) et au benzyldène-cyclohexane (XLVI).

Le diméthyl-2,2 styrène et le benzyldènecyclohexane soumis à la réaction de Ritter conduisent uniquement aux amines en position tertiaire : la phényl-1 méthyl-2 propylamine-2 (XLVII) et la benzyl-1-cyclohexylamine (XLVIII) aisément identifiées par leur dérivé benzoylé et leur picrate. Nous n'avons pu mettre en évidence l'existence des amines benzyliques, la phényl-1 méthyl-2 propylamine-1 et le cyclohexylphénylaminométhane. Une très faible quantité de cette dernière aurait été facilement décelable par son dérivé benzoylé, car il fond à 211°, tandis que le dérivé benzoylé de la benzylcyclohexylamine fond à 103°.

Etude du phényl-1 méthyl-3 butanol-2 (XI,IX) (Tableau III).

Afin de déterminer sans ambiguïté la structure de l'amine obtenue par réaction de Ritter sur le phényl-1 méthyl-3 butanol-2 (XI,IX) il nous a paru nécessaire de synthétiser les trois amines suivantes : la phényl-1 méthyl-3 butylamine-1 (L), la phényl-1 méthyl-3 butylamine-2 (LI), et la phényl-4 méthyl-2 butylamine-2 (LII).

a) Par oxydation sulfochromique du phényl-1 méthyl-3 butanol-1 (LIII) on isole l'isobutylphénylcétone (LIV). La réaction de Leuckart permet le passage de cette cétone à l'amine correspondante (L). L'action de l'acide cyanhydrique sur le phényl-1 méthyl-3 butanol-1 (LIII) donne l'amine de substitution normalement attendue (L). En effet puisque la réaction de Ritter sur le phényl-1 méthyl-2 propanol-1 (chapitre I) s'effectue sans transposition, il était à prévoir qu'il en serait de même avec le phényl-1 méthyl-3 butanol-1, dans lequel la fonction alcool est séparée du groupement isopropyle par un groupe méthylénique. Nous avons là un nouvel exemple de la stabilisation du carbonium secondaire par un noyau aromatique.

b) La réaction de Leuckart sur la benzylisopropylcétone (LV) permet d'isoler la phényl-1 méthyl-3 butylamine-2 (LI).

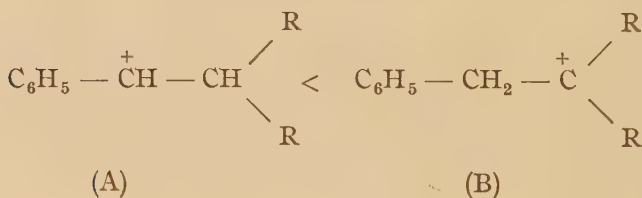
c) La réaction de Ritter sur le phényl-4 méthyl-2 butanol-2 (LVI) conduit avec un rendement de 60 % à l'amine de substitution déjà obtenue par cette méthode par MOOD et VAN DYCK [33].

En possession des trois amines susceptibles de se former, nous avons effectué la réaction de Ritter sur le phényl-1 méthyl-3 butanol-2 (XLIX). Cet alcool ne donne naissance qu'à une seule amine, la phényl-4 méthyl-2 butylamine-2 (LII) identique à celle obtenue à partir de l'alcool (LVI).

Comme les deux alcools secondaires LIII et XLIX, isomères de position, se comportent différemment dans la réaction de Ritter, il nous a paru intéressant de soumettre à l'action de l'acide cyanhydrique le carbure éthylénique correspondant à ces deux alcools, le méthyl-3 phényl-1 butène (LVII). Ce carbure est obtenu par déshydratation par le sulfate acide de potassium du phényl-1 méthyl-3 butanol-1 (LIII). Soumis à la réaction de Ritter il conduit uniquement à la phényl-1 méthyl-3 butylamine (I). Donc seul le carbonium en α du phényle prend naissance. En effet, si le carbonium se formait sur le carbone en β , il se comporterait comme l'ion issu de l'alcool correspondant (XLIX) et conduirait à l'amine LII.

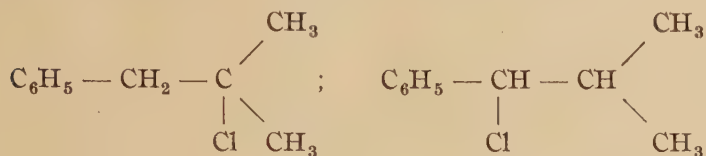
L'étude du diméthyl-2,2 styrène, du benzyldènecyclohexane et du phényl-1 méthyl-3 butanol-2 montre donc que lorsqu'on laisse au carbonium la possibilité de se former, ou de se transposer, soit sur le carbone secondaire en α du phényle, soit sur le carbone aliphatique trisubstitué, c'est toujours le carbonium aliphatique tertiaire qui apparaît dans la réaction de Ritter.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré qu'un carbonium benzylique secondaire est stable (étude des phénylcarbinols secondaires et du phényl-1 propanol-2) puisqu'il ne se transpose pas en carbonium tertiaire aliphatique. Nous venons de montrer maintenant qu'il est moins stable qu'un carbonium tertiaire aliphatique :



De nombreux travaux montrent la stabilité du carbonium (A) (Cf. chapitre I). Par contre peu d'études permettant la comparaison de la stabilité relative des ions (A) et (B) ont été entreprises. Une récente publication [24] permet cependant d'évaluer l'ordre de grandeur de la différence de stabilité entre ces deux ions. Une étude comparée du phényl-1 méthyl-2-chloro-2 propane et du phényl-1-mé-

thyl-2-chloro-1 propane montre que la vitesse de solvolysé du dérivé halogéné tertiaire n'est qu'environ 5 fois supérieure à celle du dérivé



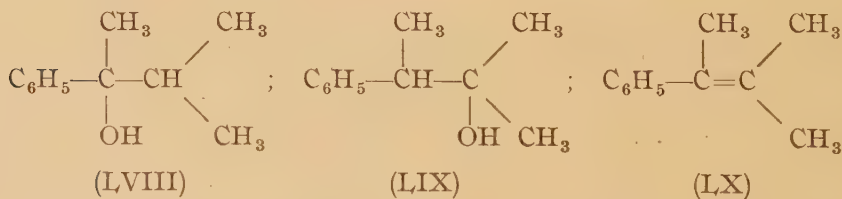
à chlore benzylique. Nous avons là un nouveau critère de la facilité de formation et de la différence de stabilité des carboniums correspondants. L'étude du diméthyl-2,2 styrène et du benzylidèncyclohexane semblerait donc montrer que cette différence de stabilité soit suffisante pour entraîner, dans la réaction de Ritter, la formation exclusive d'un seul carbonium. Par contre ce facteur 5 paraît trop faible pour entraîner la transposition du carbonium (A) en carbonium (B).

CHAPITRE IV

PHÉNYLCARBINOLS TERTIAIRES

(Tableaux IV et V)

Nous avons montré que dans la réaction de Ritter un carbonium benzylique secondaire et un carbonium aliphatique tertiaire ne se transposent pas l'un en l'autre, et que ce dernier est plus stable. Il nous a paru dès lors intéressant d'opposer un carbonium aliphatique tertiaire à un carbonium benzylique tertiaire et d'étudier leur stabilité relative. C'est dans ce but que nous avons soumis à la réaction de Ritter le méthyl-3 phényl-2 butanol-2 (LVIII), le phényl-3 méthyl-2 butanol-2 (LIX) et le carbure éthylénique correspondant, le triméthylstyrène (LX) :



En effet les carboniums issus de ces alcools peuvent, soit, avoir des stabilités suffisamment voisines et ne pas donner lieu à des transpositions, chaque alcool, conduisant à l'amine de substitution, et le carbure donnant alors naissance à l'ion le plus stable, soit, avoir des stabilités suffisamment différentes pour donner lieu à une transposition.

Tableau IV.

— L'alcool L,VIII soumis à l'action de l'acide cyanhydrique conduit à une seule amine avec un rendement de 40 %. La réaction de Ritter appliquée à l'alcool L,IX mène avec un rendement de 45 % à une amine identique à celle obtenue précédemment. Le triméthyl styrène (L,X) conduit lui aussi à cette même amine. Restait à déterminer la structure de cette amine. La réaction d'Hofmann permettant le passage d'un amide à l'amine de régression, nous nous sommes attachés à synthétiser les deux amides isomères suivants : le diméthyl-2,2 phényl-3 butyramide (L,XII) et le diméthyl-2,3 phényl-2 butyramide (L,XIII).

a) Synthèse de l'amide L,XII

L'action du bromure de méthylmagnésium sur la chalcone donne la β phényl butyrophénone (L,XIV), que nous avons caractérisée par ses spectres ultra-violet et infra-rouge. La dialcoylation de cette cétone par l'iodure de méthyle, en présence de tertiobutylate de potassium, conduit à la cétone gem-diméthylée L,XV. L'apparition d'un doublet à 1365 et 1380 cm^{-1} dans le spectre de la cétone L,XV montre bien l'existence du groupement gem-diméthyle. La réaction d'Haller Bauer sur cette cétone conduit à l'amide L,XII.

b) Synthèse de l'amide L,XIII

1) Nous avons pensé pouvoir obtenir cet amide à partir du cyanure de benzyle. L'alcoylation du cyanure de benzyle par le bromure d'isopropyle en présence de tertiobutylate de potassium conduit à l'isopropylphénylacétonitrile (L,XVI).

Nous pensions qu'une nouvelle alcoylation de ce nitrile, par l'iodure de méthyle, effectuée dans les mêmes conditions conduirait au diméthyl-2,3 phényl-2 butyronitrile (L,XVII), qui par hydrolyse en milieu acide donnerait l'amide L,XIII.

Nous n'avons pu obtenir le nitrile L,XVII non souillé du nitrile L,XVI. Nous avons donc abandonné cette méthode.

2) KOCH et HAAF [26] ont montré que l'action de l'acide formique sur un alcool en milieu sulfurique conduit à la formation d'un acide :



Cette réaction acidocatalysée peut donner lieu à des transpositions. Nous l'avons cependant appliquée aux deux alcools tertiaires L,VIII et L,IX. Ces deux alcools soumis à la réaction de Koch et Haaf conduisent à un seul acide (L,XVIII) : nous avons donc au moins dans un cas une transposition. L'amide de cet acide ($F = 46^\circ$) est

différent de l'amide L_{XII} ($F = 182^{\circ}$) obtenu par la réaction d'Hal-
ler Bauer. C'est donc vraisemblablement son isomère le phényl-2
diméthyl-2,3 butyramide (L_{XIII}). La connaissance de la structure
de cet amide permet de préciser celle de l'acide L_{XVIII}. La réaction
d'Hofmann appliquée à cet amide (L_{XIII}) conduit à une amine (L_{XI})
identique à l'amine obtenue par réaction de Ritter sur les alcools
L_{VIII} et L_{IX} et sur le triméthylstyrène (L_X). L'amine L_{XI} est
donc vraisemblablement la phényl-2 méthyl-3 butylamine-2. Cette
identification était achevée lorsque HAUSER [34] mit au point une
nouvelle méthode de synthèse d'amine N-diméthylée : le benzaldé-
hyde traité par le cyanure de sodium en présence de diméthylamine
conduit au N-diméthyl amino-cyanure de benzyle (L_{XIX}-A) que
l'on soumet à une alcoylation en présence d'amidure de potassium et
d'ammoniac liquide. Une réaction de Grignard sur le composé alcoy-
lé mène à une amine N-diméthylée. Nous avons préparé par cette
méthode la N-diméthyl phényl-2 méthyl-3 butylamine-2 (L_{XIX}).
Nous avons alors diméthylée l'amine L_{XI}, obtenue par réaction de
Ritter sur les alcools L_{VIII} et L_{IX}, et nous l'avons comparée à l'ami-
ne L_{XIX} : ces deux amines diméthylées sont identiques. La réac-
tion de Ritter appliquée aux deux alcools L_{VIII} et L_{IX} conduit donc
à la phényl-2 méthyl-3 butylamine (L_{XI}).

(Tableau V, A). — La différence de stabilité entre les ions L_{XXII}
et L_{XXIV} issus des deux alcools tertiaires précédents (L_{VIII} et
L_{IX}) est donc suffisante pour entraîner la transposition du carbo-
nium tertiaire aliphatique (L_{XXIV}) en carbonium tertiaire benzy-
lique (L_{XXII}). Ce résultat nous a amené à penser que le phényl-3
méthyl-3 butanol-2 (L_{XX}) et le diméthyl-2,2 phényl-1 propanol
(L_{XXI}) pouvaient conduire, par une série de transposition à la phé-
nyl-2 méthyl-3 butylamine-2 (L_{XI}). En effet l'ion issu de l'alcool
L_{XX} peut conduire, soit par transposition d'un méthyle à l'ion L_{XXII},
soit par transposition du phényle à l'ion L_{XXIV}, déjà obtenu à par-
tir de l'alcool L_{IX}, donc conduire finalement à l'amine L_{XI}. De
même la transposition d'un groupement méthyle à partir du carbo-
nium issu du diméthyl-2,2 phényl-1 propanol (L_{XXI}) donnerait
naissance à l'ion L_{XXIV}, donc entraînerait la formation de la phényl-2
méthyl-3 butylamine-2 (L_{XI}).

Etude du méthyl-3 phényl-3 butanol-2 (L_{XX}) (Tableau V, B)

Avant d'effectuer la réaction de Ritter sur cet alcool nous avons
tenu à préparer l'amine de substitution, la phényl-3 méthyl-3 butyl-
amine-2 (L_{XXV}). Elle a été obtenue par action du formamide sur la
phényl-3 méthyl-3 butanone-2 (L_{XXVI}). L'action de l'acide cyan-
hydrique sur l'alcool L_{XX} ne conduit pas à cette amine L_{XXV}.
La seule amine obtenue a été caractérisée comme étant identique à la
phényl-2 méthyl-3 butylamine-2 (L_{XI}).

Etude du diméthyl-2,2 phényl-1 propanol (LXXI)

Au moyen de la réaction de Leuckart sur la tertibutylphényl-cétone (LXXVII) nous avons synthétisé la diméthyl-2,2 phényl-1 propylamine-1 (LXXVIII), amine susceptible de se former si la réaction de Ritter sur l'alcool LXXI conduit à l'amine de substitution. Par action de l'acide cyanhydrique sur le diméthyl-2,2 phényl-1 propanol (LXXI) on isole deux amines. L'une intervient pour environ 90 % du mélange et a été identifiée comme étant la phényl-2 méthyl-3 butylamine-2 (LXI), l'autre est l'amine de substitution, la diméthyl-2,2 phényl-1 propylamine-1 (LXXVIII). L'obtention de l'amine de substitution dans l'action de l'acide cyanhydrique sur le diméthyl-2,2 phényl-1 propanol (LXXI) nous a conduit à envisager que, comme pour l'allylbenzène (chapitre II), l'oxyde de butyle pouvait jouer un rôle dans la transposition. Nous avons donc fait réagir le benzonitrile sur l'alcool (LXXI) en l'absence de tout solvant. Nous n'avons isolé que le dérivé benzoylé (LXXIX) de l'amine de substitution. Nous avons donc là un nouvel exemple de l'influence du solvant dans la réaction de Ritter.

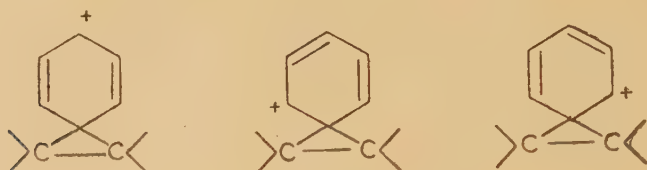
Une étude systématique de la réaction de Ritter effectuée avec divers solvants permettrait vraisemblablement d'élargir nos connaissances sur le mécanisme de cette réaction et peut-être de saisir dans certains cas les amines correspondant à des étapes intermédiaires dans la transposition de Ritter.

Etude du comportement du méthyl-3 phényl-3 butanol-2 (LXX) (Tableau V, A).

Nous avons vu que l'alcool LXX peut conduire à l'amine LXI aussi bien par une transposition du radical méthyle que du radical phényle. Nous allons essayer de voir si à l'aide des données de la littérature il est possible de préciser la nature du groupement qui se transpose.

HALLER [44] a étudié la déshydratation du phényl-2 méthyl-2 propanol-1 et la déshydrohalogénéation du dérivé chloré correspondant. Selon les conditions opératoires il obtient presque exclusivement l'un ou l'autre des carbures correspondant à la transposition du phényle ou du méthyle. Par contre dans la transposition diénone-phénol [21] c'est toujours le groupe aromatique qui se transpose ; il en est de même dans la déshydratation des α tétralols et des α indanols $\beta\beta$ substitués [50]. HAUSER [37] dans la désamination nitreuse de la diphenyl-1-2 méthyl-2 propylamine, observe en plus de l'alcool de substitution, l'alcool et le carbure éthylénique correspondant à la transposition du phényle. Des résultats identiques ont été obtenus par GRUBBS [61] dans l'étude d'amino-alcools. SAUNDERS [62] a comparé

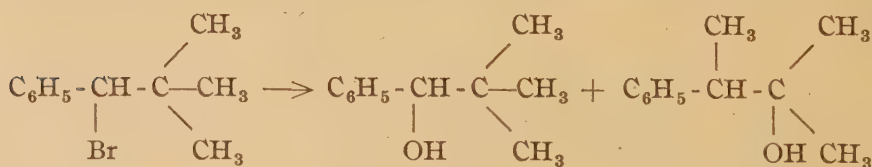
l'aptitude migratrice des radicaux méthyles et phényles. Il en conclut à la plus grande facilité de transposition du groupe phényle. Pour WINSTEIN [10] cette plus grande facilité de transposition du groupe phényle sur le groupe méthyle provient de la possibilité d'obtention d'un électron supplémentaire qui favoriserait la formation des structures suivantes de l'état de transition :



Cette stabilisation de l'état de transition l'emporterait sur la transposition du méthyle, bien que cette dernière ait l'avantage d'entraîner la conjugaison du carbonium avec le phényle. Ces résultats paraissent donc favorables à l'hypothèse de la transposition du groupe phényle. Ils ne nous permettent pas cependant d'affirmer qu'il en est ainsi, car dans toutes ces réactions acido-catalysées l'ion réagissant est un ion aliphatique non conjugué avec le noyau aromatique. Au contraire dans la réaction de Ritter c'est à l'ion conjugué LXXII que s'additionne l'acide cyanhydrique.

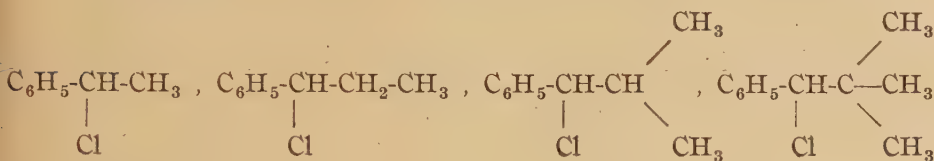
Etude du comportement du diméthyl-2,2 phényl-1 propanol (LXXI) (Tableau V, A).

A notre connaissance, la réaction de Ritter est le premier exemple de réaction acido-catalysée conduisant par transposition de l'ion α phénylnéopentyle à un ion benzylique tertiaire (LXXII). De nombreux travaux ont cependant été effectués sur le comportement en milieu acide du groupement α phénylnéopentyle. SKELL [35] a montré que l'action du nitrate d'argent sur le diméthyl-2,2 phényl-1 bromopropane conduit surtout à l'alcool de substitution (70 %) :



SKELL a remarqué aussi [35] que le diméthyl-2,2 phényl-1 propanol-1 traité par l'acide bromhydrique donne uniquement le dérivé

bromé de substitution, alors que l'alcool néopentylique conduit surtout au bromure de tertioamyle [36]. HAUSER [37] a étudié la désamination nitreuse de la diméthyl-2,2 phényl-1 propylamine : il isole uniquement l'alcool de substitution. Ces deux auteurs concluent à la stabilisation de l'ion par le noyau aromatique. En outre BADDELEY [38] a montré que la solvolysé du diméthyl-2,2 phényl-1 chloro-1 propane conduit seulement à l'alcool de substitution ; mais il note que la vitesse de solvolysé du chlore diminue quand on substitue à partir du chlorure d' α phényléthyle, les atomes d'hydrogène par des radicaux méthyles :



Vitesse de solvolysé (10^7 k en sec⁻¹) :

1180 273 58 2,18

Cette diminution progressive de la vitesse de solvolysé semble être une indication de la faible stabilité de l'ion α phénylnéopentyle. Cet ion serait donc assez stable pour ne pas donner lieu à une transposition lorsque la réaction de Ritter est effectuée sans solvant ; cependant cette stabilité serait suffisamment faible pour permettre la transposition du méthyle quand on introduit un solvant.

Etude de la stabilité relative des ions LXXIV et LXXII (Tableau V, A).

La stabilité relative des carboniums aliphatiques tertiaires et des carboniums benzyliques tertiaires est établie depuis fort longtemps, et l'on sait que le carbonium benzylique tertiaire est le plus stable des deux. Les résultats que nous avons obtenus avec le phényl-2 méthyl-3 butanol-2 (LVIII) et le phényl-3 méthyl-2 butanol-2 (LIX) aussi bien dans la réaction de Ritter que dans la réaction de Koch et Haaf montrent que la différence de stabilité entre les deux carboniums tertiaires est suffisante pour entraîner la transposition de l'ion aliphatique LXXIV en ion benzylique LXXII.

Pour compléter nos connaissances sur le comportement du carbonium benzylique tertiaire et du carbonium aliphatique tertiaire dans la réaction de Ritter, nous avons envisagé l'étude du phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX) (Tableau VI). En effet cet alcool secondaire peut conduire par transposition prototropique, soit à un carbonium benzylique tertiaire, soit à un carbonium aliphatique tertiaire et engendrer ainsi les amines correspondantes.

Etude du phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX) (Tableau VI).

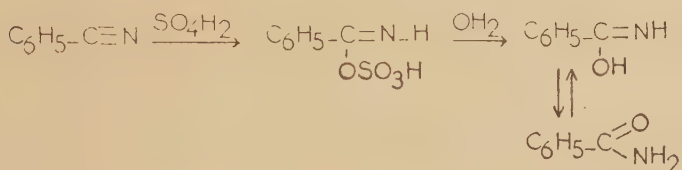
Afin de faciliter l'identification de l'amine obtenue par réaction de Ritter nous avons tenu à préparer au préalable l'amine de substitution et les deux amines susceptibles de prendre naissance par transposition prototropique. L'action du phényl-2 propanal sur le bromure d'isopropylmagnésium conduit au phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX). Par oxydation sulfochromique de cet alcool, on isole la phényl-2 méthyl-4 pentanone-3 (LXXXI). La réaction de Leuckart sur cette cétone permet d'obtenir la phényl-2 méthyl-4 pentylamine-3 (LXXXII). La réaction de Ritter sur le phényl-4 méthyl-2 pentanol-2 (LXXXIV) conduit à la phényl-4 méthyl-2 pentylamine-2 (LXXXV). Enfin la phényl-2 méthyl-4 pentylamine-2 (LXXXVII) a été obtenue avec un rendement de 25 % par action de l'acide cyanhydrique sur le phényl-2 méthyl-4 pentanol-2 (LXXXVI). En possession de ces trois amines nous avons effectué la réaction de Ritter sur le phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX). Avec un rendement de 30 % cet alcool conduit à une seule amine, que nous avons identifiée comme étant la phényl-4 méthyl-2 pentylamine-2 (LXXXV). C'est donc l'amine aliphatique tertiaire et non l'amine benzylique tertiaire qui prend naissance. A priori ce résultat semble en contradiction avec celui fourni par le phényl-3 méthyl-2 butanol-2 (LIX), puisque c'est le carbonium aliphatique tertiaire qui réagit. L'absence d'amine benzylique de transposition et le faible rendement obtenu avec le méthyl-4 phényl-2 pentanol-2 (LXXXVI) nous a semblé être un indice de la faible réactivité vis-à-vis des nitriles de l'ion benzylique tertiaire. Cette hypothèse nous a amené à envisager l'étude d'alcools benzyliques tertiaires. Nous avons donc soumis à la réaction de Ritter les cinq alcools suivants : le phényl-2 propanol-2 (LXXXVIII), le phényl-2 butanol-2 (LXXXIX), le phényl-3 pentanol-3 (XC), le phényl-1 cyclopentanol (XCI) et le phényl-1 cyclohexanol (XCII).

Avec chacun de ces alcools, l'action de l'acide cyanhydrique nous a permis d'obtenir l'amine de substitution. Mais le rendement en amine n'a jamais atteint 10 %. De plus, l'action du benzonitrile ne nous a jamais conduit au dérivé benzoylé : en opérant à une température inférieure à 40°, on récupère le benzonitrile et un mélange d'alcool et de carbure éthylénique. En opérant à une température supérieure à 40° le benzonitrile s'hydrolyse en benzamide.

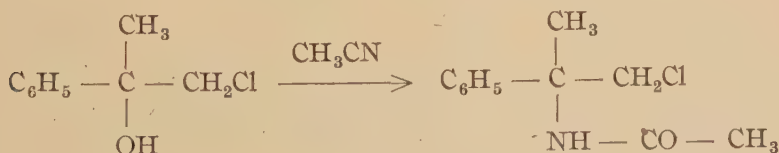
Dans des conditions expérimentales différentes des nôtres, RITTER [3] additionne cependant l' α méthyl styrène à l'acétonitrile avec un rendement de 28 %, mais ce rendement est faible vis-à-vis de ce qu'il obtient avec le même nitrile sur d'autres carbures éthyléniques. CHIAVARELLI [39-40] prépare le dérivé acétylé de la phényl-1 cyclohexylamine avec un rendement de 10 à 15 % par action de l'acétonitrile sur le phényl-1 cyclohexanol, mais il note que ce rende-

ment est bien inférieur à ce qu'il obtient avec des alcools aliphatiques tertiaires, méthyl-1 cyclohexanol et alcool tertibutylique par exemple.

De nombreux exemples illustrent pourtant la facilité de formation des ions carboniums benzyliques tertiaires [38-23]. Les très mauvais rendements obtenus avec les cinq alcools précédents ne sont donc sûrement pas une conséquence de la difficulté ou de l'absence de formation des ions carboniums correspondants. Il semblerait bien au contraire que ce soit leur grande stabilité qui soit responsable de leur faible réactivité. Il est en effet bien connu que la réactivité de l'ion diminue quand sa stabilité augmente [32]. L'ion carbonium étant peu réactif, le nitrile réagirait plus facilement avec l'acide sulfurique qu'avec l'ion ; c'est pourquoi quand on opère avec le benzonitrile à une température supérieure à 40° on obtient la formation de benzamide. Nous avons effectivement vérifié qu'en l'absence d'alcool et à une température de 40° le mélange, acide sulfurique benzonitrile, conduit à la formation du benzamide :



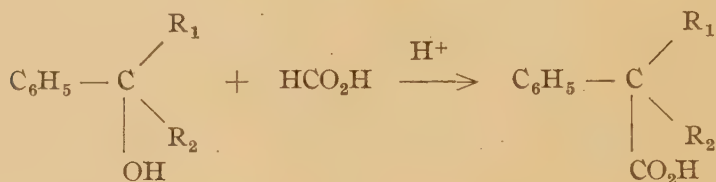
Un argument en faveur de la faible réactivité de ces carboniums, comme cause du mauvais rendement en amine, nous est fourni par la réaction de Ritter sur le phényl-2 chloro-1 propanol-2 [41] :



En effet par action de l'acétonitrile cet alcool conduit au dérivé acétylé avec un rendement de 84 %. L'effet inductif du chlore diminue la stabilité du carbonium, donc augmente sa réactivité.

Dans le but de montrer que les mauvais rendements obtenus à partir des cinq alcools précédents étaient bien dus à la faible réactivité des nitriles vis-à-vis de ces ions, nous avons cherché à faire réagir ces alcools avec une molécule susceptible de s'additionner au carbo-

nium benzylique, mais ne pouvant pas, contrairement aux nitriles, s'hydrolyser en milieu sulfurique. Nous avons pour cela fait appel à la réaction de KOH et HAAF [26]. L'action de l'acide formique sur ces alcools conduit aux acides correspondants avec des rendements pouvant atteindre 50 % :



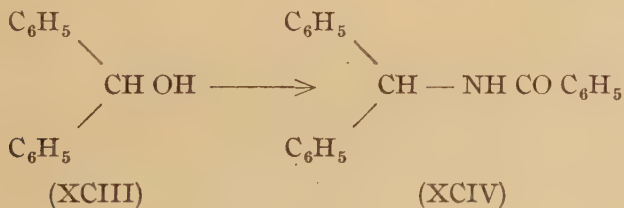
L'obtention de ces acides confirmerait donc notre hypothèse sur la faible réactivité de ces carboniums benzyliques tertiaires vis-à-vis des nitriles. On conçoit dès lors qu'à partir du phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX) nous n'ayons pu isoler que l'amine correspondant à l'ion aliphatique tertiaire. Il nous faut cependant rappeler que l'obtention de la méthyl-3 phényl-2 butylamine-2 (LXI) (Tableau IV) à partir du méthyl-3 phényl-2 butanol-2 s'effectue avec un rendement de 40 %. L'obtention de cette amine benzylique tendrait à montrer qu'un groupement isopropyle en α d'un carbonium benzylique diminue la stabilité de cet ion donc augmente sa réactivité. La diminution de la stabilité de ce carbonium peut être due, soit au phénomène d'hyperconjugaison introduit par les groupements méthyles, soit à l'encombrement stérique qui diminue la planéité du carbonium. Cette deuxième hypothèse serait en accord avec les effets hypochromes et hypsochromes importants observés dans le spectre ultraviolet de l' α isopropylstyrène par rapport à celui de l' α méthylstyrène et à celui de l' α éthylstyrène [42].

Les résultats obtenus avec ces différents alcools benzyliques tertiaires nous ont amené à étudier le comportement des diphenyl-monoalcoyl carbinols. On sait en effet que ces alcools engendrent des ions très stables. Il nous a donc paru intéressant d'en connaître la réactivité vis-à-vis des nitriles.

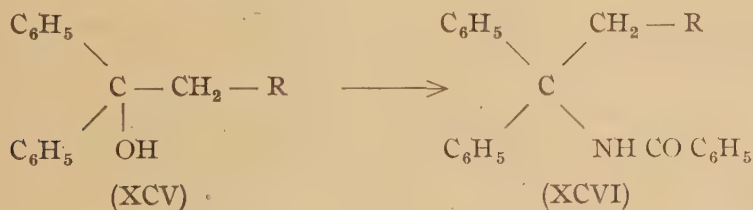
CHAPITRE V

ÉTUDE DE QUELQUES DIPHÉNYLCARBINOLS

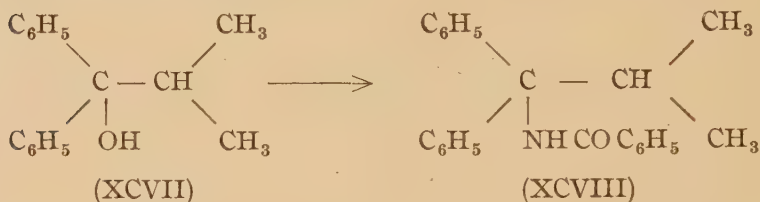
Le benzhydrol (XCIII) réagit sur le benzonitrile pour donner, avec un rendement de 80 %, le dérivé benzoylé du diphenylamino-méthane (XCIV) :



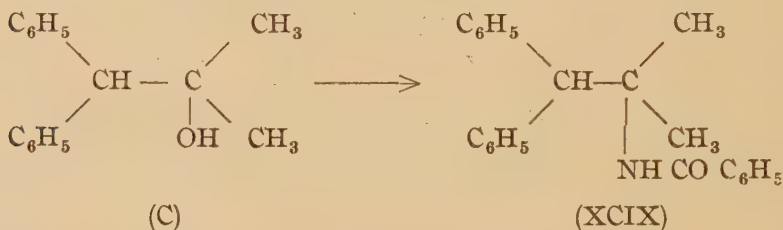
L'action du benzonitrile sur le diphenyl-1,1 éthanol (XCV, R=H) conduit au dérivé benzoylé de la diphenyl-1,1 éthylamine (XCVI, R=H) avec un rendement de 85 % :



De même le diphényl-1,1 propanol-1 (XCV, R=CH₃) conduit à la diphényl-1,1 propylamine avec un bon rendement. Le diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-1 (XCVII) traité par le benzonitrile mène au dérivé benzoylé de l'amine de substitution (rendement 75 %) (XCVIII). La transposition de l'atome d'hydrogène placé en α de la fonction alcool



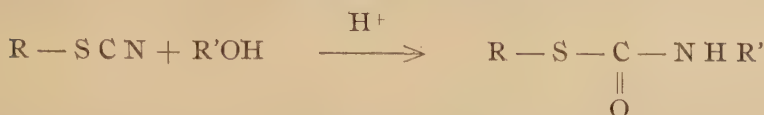
aurait conduit au dérivé benzoylé de la diphényl-1,1 méthyl-2 propylamine-2 (XCIX) que nous avons obtenue par la réaction de Ritter sur l'alcool correspondant, le diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-2 (C) avec un rendement de 10 % :



Etude du comportement de ces diphénylcarbinols

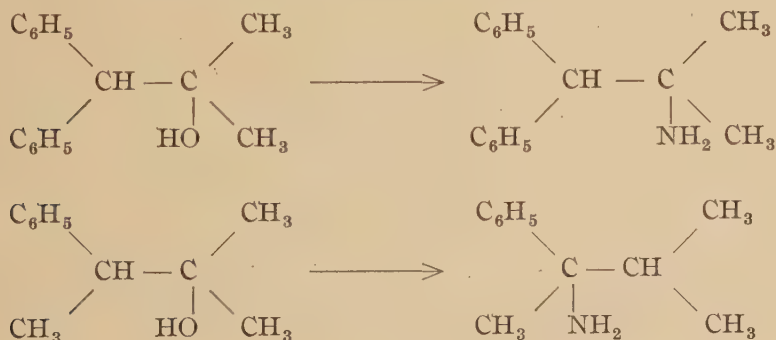
Nous avons vu (chapitre I) que les phénylcarbinols secondaires conduisent aux amines de substitution avec de bons rendements. Il est donc normal que le benzhydrol réagisse bien avec le benzonitrile. Par contre, les bons rendements obtenus avec le diphényl-1,1 éthanol, le diphényl-1,1 propanol et le diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-1 contrastent avec les résultats acquis sur les dialcoyl monophényl carbinols (chapitre IV). Il est en effet bien connu que les carboniums issus des diphényl monoalcoyl carbinols sont plus stables que ceux issus des dialcoyl monophényl carbinols. Les résultats que nous avons obtenus avec ces diphényl-monoalcoyl-carbinols laisseraient donc supposer que les carboniums issus de ces alcools, quoique plus stables, sont plus réactifs vis-à-vis des nitriles. Nous devons cependant signaler que le diphényl-1,1 éthanol traité en milieu sulfurique par un alcoylthiocyanate ne conduit pas au thiocarbamate N substitué correspondant [43]. En effet RIEMSCHEIDER a étudié l'action des thiocyanates sur des alcools ou des oléfines en milieu sulfurique, dans des

conditions identiques à celles utilisées dans la réaction de Ritter. Il constate que, comme dans la réaction de Ritter, les alcools aliphatiques primaires ne réagissent pas et, qu'au contraire les alcools secondaires et tertiaires conduisent au thiocarbamate N substitué :



C'est ainsi que le cyclohexanol donne le N cyclohexyl thiocarbamate. Par contre le diphenyl-1,1 éthanol ne réagit pas. RIEMSCHEIDER attribue cette absence de réactivité à la grande stabilité de l'ion en milieu sulfurique.

L'absence de transposition prototropique, constatée dans l'action du benzonitrile sur le diphenyl-1,1 méthyl-2 propanol-2, est en accord avec les résultats obtenus avec d'autres réactions acido-catalysées effectuées sur des molécules possédant un groupement gem-diphényle. C'est ainsi que le diphenyl-2,2 éthanol traité par un agent acide conduit au stilbène [44] : la déshydratation a lieu suivant la règle de Shoppe. Il n'y a pas transposition de l'atome d'hydrogène, mais du radical phényle. Cette absence de transposition prototropique se retrouve dans la désamination nitreuse de la diphenyl-2,2 éthylamine [45] : seul l'alcool de substitution est isolé. Par contre la phényl-2 propylamine-1 conduit à une transposition prototropique puisqu'on isole le phényl-2 propanol-2 [46]. A la lumière de ces résultats, il nous semble intéressant de signaler le rapprochement entre le comportement des deux amines ci-dessus dans la réaction de désamination nitreuse et celui du diphenyl-1,1 méthyl-2 propanol-2 et du phényl-3 méthyl-2 butanol-2, dans la réaction de Ritter : l'amine et l'alcool possédant un groupement gem diphényle ne donnent pas de transposition prototropique, tandis que l'amine et l'alcool dans lesquels un groupement phényle a été remplacé par un méthyle conduisent à une transposition prototropique :



Cette absence de transposition prototropique à partir du diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-2 nous a conduit à envisager l'étude du diphényl-1,1 propanol-2. On sait en effet que les alcools secondaires donnent plus facilement lieu à des transpositions que les alcools tertiaires.

Etude du diphényl-1,1 propanol (CI) (Tableau VII)

L'action de l'acide cyanhydrique sur le diphényl-1,1 propanol-2 (CI) conduit à un mélange de deux amines, l'une liquide, l'autre solide. Une réaction de substitution aurait donné naissance à la diphényl-1,1 propylamine-2 (CII) que nous avons synthétisée par action du formamide sur la diphényl-1,1 acétone (CIII). Cette amine (CII) est différente des deux amines obtenues à partir du diphényl-1,1 propanol-2 (CI). La transposition de l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone portant les deux groupements phényles conduirait à la diphényl-1,1 propylamine-1 (XCVI), déjà obtenue à partir du diphényl-1,1 propanol (XCV). Aucune de nos deux amines inconnues n'est identique à la diphényl-1,1 propylamine-1. Par transposition d'un groupe phényle, le diphényl-1,1 propanol-2 (CI) pouvait conduire aux diphényl-1,2 propylamine-1 stéréo-isomères (CIV). La réaction de Leuckart sur la phényl-2 propiophénone (CV) conduit à une amine solide : cette amine s'est révélée identique à l'amine solide (CIV) obtenue à partir du diphényl-1,1 propanol-2 (CI). L'obtention de la diphényl-1,2 propylamine-1 (CIV) à partir du diphényl-1,1 propanol-2, nous a conduit à appliquer la réaction de Ritter à l'alcool correspondant, le diphényl-1,2 propanol-1 (CVI).

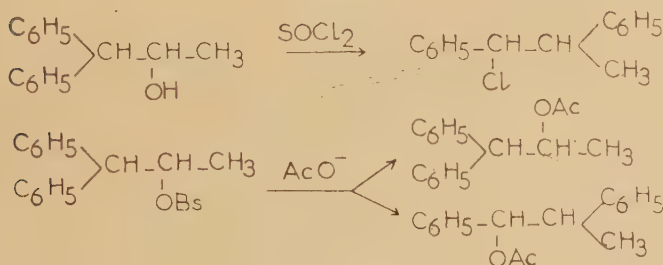
Etude du diphényl-1,2 propanol-1 (CVI)

L'action de l'acide cyanhydrique sur cet alcool (CVI) donne deux amines, l'une solide, l'autre liquide, identiques à celles obtenues à partir du diphényl-1,1 propanol-2 (CI). En outre les quantités relatives des deux amines sont les mêmes pour les deux alcools : $2/3$ d'amine liquide pour $1/3$ d'amine solide. L'amine solide (CIV) est l'amine de substitution, déjà identifiée. Restait à identifier l'amine liquide. Il existe deux amines possédant la structure de la diphényl-1,2 propylamine-1, l'isomère érythro et isomère thréo. L'amine liquide non identifiée, pouvait donc être l'un de ces deux isomères, l'autre isomère étant l'amine solide. Nous nous sommes assurés que notre amine liquide inconnue n'était pas une amine de transposition. La seule amine de transposition que nous n'ayons pas obtenue, et susceptible de se former à partir du diphényl-1,2 propanol-1, était la diphényl-1,2 propylamine-2 (CVII) provenant de la transposition de l'hydrogène placé en α de la fonction alcool (CVI).

Nous avons obtenu cette amine par deux voies différentes. L'action de l'acide cyanhydrique sur le diphényl-1,2 propanol-2 (CVIII) conduit à l'amine de substitution (CVII). Cette amine a été ensuite N diméthylée (CIX) [47]. Nous avons identifié cette dernière grâce à un échantillon authentique obtenu par la méthode d'HAUSER [34] : le N-diméthyl amino cyanure de benzyle est alcoylé par le chlorure de benzyle ; le produit de cette alcoylation est ensuite traité par le bromure de méthylmagnésium. Nous étions ainsi sûrs de la structure de l'amine CVII. Cette amine est différente de l'amine liquide inconnue (CIV). Cette amine liquide (CIV) est donc un des deux stéréo-isomères de la diphényl-1,2 propylamine-I (CIV) (*).

Etude du comportement du diphényl-1,1 propanol-2 et du diphényl-1,2 propanol-1.

L'obtention des deux diphényl-1,2 propylamine-I (CIV) à partir du diphényl-1,1 propanol 2 (CI) nécessite la transposition d'un groupement phényle. Les travaux de CRAM [48, 49] sur le diphényl-1,1 propanol-2 et ses dérivés montrent que cette transposition est très générale. En effet cet auteur obtient le chloro-1 diphényl-1,2 propane quand il traite le diphényl-1,1 propanol-2 par le chlorure de thionyle [48]. De même l'acétolyse du parabromobenzènesulfonate de diphényle-1,1 propyle-2 donne lieu à la transposition du phényle :



(*) Alors que ce travail était à l'impression nous avons obtenu cette amine liquide par réduction de l'oxime provenant de la cétone CV.

Signalons, pour terminer cette étude, que nous avons effectué la réaction de Ritter sur le méthylstilbène. Ce carbure a été obtenu par déshydratation de notre échantillon de diphényl-1,2 propanol-1, mélange de stéréo-isomères. Si nous nous en référons aux résultats de CRAM [49] notre carbure serait formé surtout d'isomère cis (voir spectre ultra-violet dans la partie expérimentale). Par action de l'acide cyanhydrique sur ce carbure nous n'avons pu mettre en évidence que la formation de la diphényl-1,2 propylamine-2 (CVII).

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA RÉACTION DE RITTER AUX BENZOCYCLANOLS

(Tableau VIII)

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de vérifier si les transpositions observées dans la série des phénylcarbinols se retrouvaient dans les benzocyclanols. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris d'étendre notre étude de la réaction de Ritter à cette série en nous limitant cependant à quelques exemples peu nombreux.

A. — En série indanique, nous avons étudié l' α indanol, le β indanol et l'indène. Dans les trois cas envisagés nous n'avons pu isoler d'amine par action de l'acide cyanhydrique et de dérivé benzoylé par action du benzonitrile.

B. — L' α benzosubérol (CXV) donne naissance par action de l'acide cyanhydrique à l'amine de substitution (CXVI) avec un rendement de 20 %. Nous avons vérifié l'absence de transposition en effectuant la réaction de Leuckart sur la benzosubérone (CXVII).

C. — La série tétrahydronaphtalénique a fait l'objet d'une étude plus approfondie.

1) L'action de l'acide cyanhydrique sur l' α tétralol (CXVIII) conduit avec un rendement de 10 % à l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (CXIX) identique à l'amine obtenue par l'action du formamide sur l' α tétralone (CXX).

Le β tétralol (CXXI) traité par l'acide cyanhydrique donne lieu à une réaction de transposition : on isole l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX) (rendement 10 %). Afin de vérifier l'absence de l'amine de substitution, l'amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXII) nous avons effectué la réaction de Leuckart sur la β tétralone (CXXIII).

Le β tétralol conduit donc à une transposition identique à celle que nous avons observée à partir du phényl-1 propanol-2 : l'alcool secondaire en β d'un noyau aromatique entraîne dans la réaction de Ritter, la formation de l'amine en α .

Nous avons alors pensé qu'il était peut-être possible de retrouver, en série hydroaromatique, les résultats obtenus avec l'allylbenzène : il suffisait pour cela d'étudier le dihydro-1,4 naphthalène (CXXIV). Ce carbure possède, en effet, comme l'allylbenzène, une liaison éthylénique en position $\beta \gamma$ par rapport au noyau aromatique. Le dihydro-1,4 naphthalène traité par l'acide cyanhydrique se comporte comme l'allylbenzène, il conduit par transposition prototropique à l'amine en α du noyau aromatique : l'amino-1, tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (rendement 10 %) (CXIX). Comme dans le cas de l'allylbenzène, l'action du benzonitrile, sans solvant, sur le dihydro-1,4 naphthalène (CXXIV) conduit avec un rendement de 10 % à un mélange du dérivé benzoylé de l'amine de substitution, l'amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXII) et du dérivé benzoylé de l'amine de transposition, l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX). Comme dans le cas de l'allylbenzène le dérivé benzoylé de l'amine de substitution est prépondérant.

2) Nous avons ensuite entrepris l'étude du méthyl-2 tétralol-1 (CXXV). Cet alcool possède, en effet, une structure analogue à celle du phényl-1 méthyl-2 propanol-1. L'action de l'acide cyanhydrique sur le méthyl-2 tétralol-1 (CXXV) conduit à deux amines existant en proportions inégales dans le mélange. L'amine la moins abondante, 10 % du mélange, est identique au méthyl-2 amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXVI), obtenu par réaction de Leuckart sur la méthyl-2 tétralone (CXXVII) avec un rendement de 60 %. L'autre amine obtenue à partir de l'alcool CXXV, pouvait être, soit l'autre stéréo-isomère, soit une amine de transposition. L'autre stéréo-isomère ne nous a pas été fourni par la réaction de Leuckart. Nous avons cherché à obtenir les amines qui auraient pu prendre naissance par transposition. Une étude des résultats obtenus dans la réaction de Ritter montre que la transposition du groupement méthyle sur le carbone en α du noyau aromatique était fortement improbable. Nous avons cependant tenu à vérifier qu'elle n'avait pas eu lieu. Une telle transposition conduirait à la formation d'un ion secondaire en β , puis de l'ion tertiaire en α , car d'une part JACQUIER et CHRISTOL [5] ont montré

que les méthyl-2 cyclohexanols conduisent à la méthyl-1 cyclohexylamine, et d'autre part nous avons vu que le β tétralol conduit par transposition prototropique à l'amine en α . L'amine attendue par cette transposition du méthyle serait donc le méthyl-1 amino-1 tétrahydronaphtalène (CXXVIII). Cette dernière a été obtenue à l'état de trace à partir du méthyl-1 tétralol-1 (CXXIX), et elle est différente de notre amine inconnue. Nous avons ensuite envisagé l'hypothèse d'une transposition prototropique. Une telle transposition conduirait au méthyl-2 amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXXI). Par suite de l'impossibilité d'obtention du méthyl-2 tétralol-2 nous n'avons pu obtenir cette amine directement par réaction de Ritter. Nous avons vu (chapitre III) que le diméthyl-2,2 styrène et le benzylidèncyclohexane soumis à l'action de l'acide cyanhydrique conduisent uniquement à l'amine en position tertiaire. La structure de ces carbures est identique à celle du méthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène (CXXX). Nous avons donc pensé que la réaction de Ritter appliquée à ce carbure pourrait nous conduire au méthyl-2 amino-2, tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXXI). Ce carbure traité par l'acide cyanhydrique mène avec un rendement de 20 % à une amine identique à notre amine de structure inconnue. Nous insistons sur le fait que, contrairement au méthyl-2 tétralol-1 (CXXV), ce carbure (CXXX) ne nous a donné qu'une seule amine. Il paraît donc vraisemblable que l'amine inconnue obtenue à partir du méthyl-2 tétralol-1 (CXXV) soit l'amine CXXXI, résultant d'une transposition prototropique. Pour préciser encore la structure de cette amine nous avons soumis à la réaction de Ritter le méthyl-2 dihydro-1,4 naphthalène (CXXXII). Ce carbure a été préparé suivant la technique utilisée par COOK et HILL [51] pour l'obtention du dihydro-1,4 naphthalène. Cependant nous n'avons pas pu purifier ce carbure par la formation de son composé d'addition avec l'acétate mercurique. Nous avons soumis ce carbure, vraisemblablement souillé de méthyl-2 naphthalène et de méthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène à la réaction de Ritter. Nous n'avons isolé que l'amine déjà obtenue à partir du carbure CXXX. Par analogie avec les résultats obtenus avec le diméthyl-2,2 styrène, le benzylidène cyclohexane et le dihydro 1-4 naphthalène il serait tentant d'attribuer à l'amine étudiée la structure du méthyl-2 amino-2 tétrahydronaphtalène (CXXXI). Il faut cependant rappeler que 1^o) nous n'avons encore jamais observé de transposition à partir d'un alcool benzylique secondaire conduisant à une amine aliphatique et que, 2^o) nous avons déjà observé la formation de deux amines stéréo-isomères lors de l'étude du diphenyl-1,2 propanol-1 (Chapitre VI). La stabilité du carbonium secondaire directement issu des méthyl-2 tétralols-1 cis et trans est peut-être suffisante pour que ce soit cet ion secondaire qui prenne naissance à partir du méthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène et non l'ion tertiaire en β .

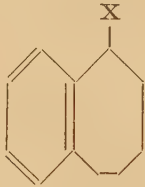
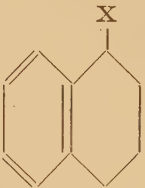
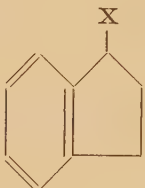
Nous avons étendu cette étude à l'éthyl-2 tétralol-1 (CXXXIII) (Tableau IX). Cet alcool soumis à la réaction de Ritter ne nous a donné qu'une seule amine (rendement 20 %) identique à celle obtenue à partir de l'éthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène (CXXXV) et différente de l'amine CXXXVI obtenue par réaction de Leuckart sur l'éthyl-2 tétralone (CXXXVII). L'amine (CXXXIV) pourrait donc être l'éthyl-2 amino-2 tétrahydronaphtalène, bien que la structure de l'amino-1 éthyl-2 tétrahydronaphtalène (CXXXV) stéréo-isomère de celle obtenue par réaction de Leuckart ne soit pas à écarter.

3) Le dernier alcool que nous avons soumis à la réaction de Ritter est le diméthyl-2,2 tétralol-1 (CXXVIII). Cet alcool conduit avec un rendement de 30 % à l'amine de substitution le diméthyl-2,2 amino-1 tétrahydronaphtalène (CXXXIX) identifié à l'aide de la réaction de Leuckart sur la diméthyl-2,2 tétralone (CXL).

Etude du comportement des benzocyclanols non substitués

Les rendements obtenus dans la réaction de Ritter augmentent lorsque l'on passe de l' α indanol à l' α tétralol et au benzosubérol. Cette augmentation progressive du rendement est sûrement liée à une diminution de la planéité du carbonium lorsqu'on passe du cycle en C₅ au cycle en C₇, donc à une diminution de la stabilisation de l'ion par résonance avec le noyau aromatique. Cette diminution de la résonance entre l'ion et le groupe aromatique se retrouve dans l'étude des vitesses de solvolysé du chloro-1 indane, de la chloro-1 tétraline et du chloro-3 benzo-1,2 cycloheptane. BADDELEY [38] obtient en effet pour ces trois dérivés halogénés les vitesses relatives suivantes de solvolysé : 870, 240 et 9 (phényl-1 chloroéthane = 1).

Nous n'insisterons pas sur les transpositions obtenues à partir du β tétralol et du dihydro-1,4 naphthalène puisqu'elles sont identiques à celles obtenues à partir du phényl-1 propanol-2 et de l'allylbenzène. Nous tenons cependant à noter la différence des rendements obtenus dans la série des benzocyclanols et dans la série des phénylcarbinols. Avec les benzocyclanols les rendements ne dépassent jamais 20 %, alors qu'ils atteignent 60 % dans la série des phénylcarbinols. Ces résultats reflètent la différence de réactivité des carboniums intermédiaires. Cette hypothèse est en accord avec les vitesses de solvolysé effectuée par BADDELEY [38] sur les dérivés halogénés correspondant aux alcools que nous avons étudiés. Bien que nous ayons déjà rapporté une partie de ces résultats nous les avons rassemblés dans le tableau ci-dessous ainsi que les rendements obtenus dans la réaction de Ritter sur les alcools correspondants. (Les vitesses de solvolysé obtenues par BADDELEY ont été ramenées à la vitesse de solvolysé du chloro-1 phényl-1 éthane comme unité.)

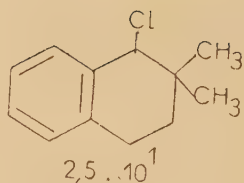
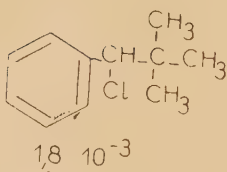
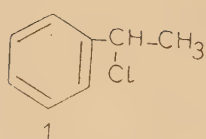
	Vitesse de solvolysé X = Cl	Rendement dans la réaction de Ritter (HCN) X=OH
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{X} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,23	60 %
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$	1	60 %
	9	20 %
	240	10 %
	870	0 %

L'augmentation de la vitesse de solvolysé correspond à une plus grande facilité de formation du carbonium, donc à une augmentation de stabilité, c'est-à-dire à une diminution de sa réactivité. Cette diminution de la réactivité serait à l'origine de la diminution des rendements obtenus dans la réaction de Ritter. Cette interprétation rejoint celle que nous avons fournie au sujet des dialcyl carbinols.

Étude du comportement des benzocyclanols substitués

Nous avons montré qu'en plus de l'amine de substitution le méthyl-2 tétralol-1 conduit, vraisemblablement, à une amine de transposition, le méthyl-2 amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène qui est obtenu aussi à partir du méthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène. Les données que nous possédons [38] sur les vitesses de solvolysé des dérivés halogénés des tétralines substituées en β montrent que l'introduction d'un groupe aliphatique sur le carbone en β du noyau aromatique influe peu sur la stabilité du carbonium situé en α . Par suite il semblerait que la stabilité de l'ion directement issu du méthyl-2 tétralol-1 soit bien supérieure à celle du carbonium aliphatique tertiaire issu d'un alcoylcyclanol. En outre, l'étude de l' α tétralol nous a montré la faible réactivité (rendement 10 %) de cet ion secondaire. Cet ion peu réactif se transformerait donc en un carbonium tertiaire moins stable mais plus réactif, ce qui serait en accord avec les résultats obtenus à partir du phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 où l'amine obtenue correspond à l'ion le plus réactif et non à l'ion le plus stable. Cependant si l'amine obtenue à partir de l'alcool et du carbure était le diastéréo-isomère de celle que fournit la réaction de Leuckart, un fait important demeure : l'alcool et le carbure ne se comportent pas comme leurs homologues en chaîne ouverte, le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 et le diméthyl-2,2 styrène, ou le phényl cyclohexylcarbinol et le benzylidèncyclohexane. Ces résultats montrent donc que si les transpositions obtenues à partir des benzocyclanols non substitués étaient identiques à celles des phénylcarbinols de même structure, il n'en est plus de même dès que l'on introduit un groupement alcoyle sur le carbone en β du noyau aromatique. Les transpositions observées à partir des phénylcarbinols ne peuvent donc s'étendre aux benzocyclanols.

Un autre exemple illustrant la divergence entre les benzocyclanols et les phénylcarbinols nous est fourni par l'étude du diméthyl-2,2 tétralol-1. Nous avons vu en effet que cet alcool conduit à l'amine de substitution, contrairement au diméthyl-2,2 phényl-1 propanol-1 qui donne, dans les mêmes conditions, naissance à la phényl-2 méthyl-3 butylamine-2. La différence de comportement de ces deux alcools de même structure est à rapprocher des résultats sur la solvolysé des dérivés chlorés correspondant effectuée par BADDELEY [38]. Si nous rapportons les résultats de cet auteur à la vitesse de solvolysé du phényl-1 chloroéthane comme unité, on obtient les vitesses relatives suivantes :



La différence des vitesses de formation des carboniums est donc de l'ordre de 10^4 . On conçoit donc que ces deux ions aient des stabilités différentes. Cette différence de stabilité expliquerait que l'ion phénylnéopentyl puisse, dans la réaction de Ritter donner lieu à une transposition, alors que dans les mêmes conditions l'ion issu du diméthyl-2,2 tétralol, conduit à l'amine de substitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (*)

I. Méthodes générales de la réaction de Ritter

A) Réaction de Ritter avec l'acide cyanhydrique [4] [6]

Une solution de 0,1 mole d'alcool (ou de carbure éthylénique) dans 50 à 80 ml d'oxyde de butyle contenant en suspension 0,25 mole de CNK en poudre, est traitée goutte à goutte avec agitation par 30 ml d'acide sulfurique concentré. La température s'élève rapidement mais on doit la maintenir constamment entre 60° et 80° en refroidissant. La réaction pouvant s'accompagner d'abondants dégagements d'acide cyanhydrique, l'opérateur doit être muni d'un masque parfaitement étanche. L'addition d'acide sulfurique terminée, on agite encore 1 h en maintenant à 60°. On verse alors le mélange réactionnel, assez visqueux, sur 300 ml de glace pilée, alcalinise et extrait à l'éther. Après élimination de l'éther au bain-marie et de l'oxyde de butyle sous vide, le dérivé formylé brut est hydrolysé en le portant 3 heures à reflux avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré. On laisse refroidir, extrait les impuretés à l'éther et alcalinise les eaux. L'amine est alors extraite et séchée sur carbonate de sodium anhydre. Après distillation on la caractérise par ses dérivés.

(*) Les points de fusion sont pris en capillaires et non corrigés. Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de E.N.S.C., Montpellier (Service de Monsieur le Professeur MOUSSERON). Les spectres ultraviolets ont été obtenus avec un Beckmann DK2 enregistreur et les spectres I.R. avec un Perkin-Elmer Infracord en utilisant une optique de Cl Na.

B) Réaction de Ritter avec le benzonitrile

A une solution de 0,1 mole d'alcool dans 0,1 mole de benzonitrile, on ajoute goutte à goutte 10 ml d'acide sulfurique. La température s'élève rapidement mais on doit la maintenir au-dessous de 70° en refroidissant. Après addition de l'acide sulfurique, on agite encore 1 h en maintenant la température à 60°. On verse alors le mélange sur 100 g de glace pilée, puis alcalinise par une solution de soude à 10 %. On laisse une nuit. Le dérivé benzoylé solide est filtré sur bûchner. On le sèche et le recristallise.

II. Méthode générale d'obtention de cétone par oxydation sulfochromique de l'alcool secondaire correspondant

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'un agitateur, on dissout 2 g de bichromate de potassium dans le minimum d'eau. On ajoute 1 g d'alcool. Tout en agitant on introduit par l'ampoule à brome 3 g d'acide sulfurique concentré en maintenant la température inférieure à 60°. Après l'addition on agite encore une heure à 60°. La solution refroidie est extraite deux fois à l'éther. Après avoir séché sur sulfate de sodium anhydre, on chasse le solvant et distille la cétone.

III. Méthode générale d'obtention des amines par la réaction de Leuckart

Dans un tube scellé on met 0,5 mole de formamide pour 0,1 mole de cétone. Le tube est porté pendant 8 h à 170°. Après refroidissement on alcalinise le produit visqueux obtenu par une solution de soude à 20 %. Le dérivé formylé est extrait à l'éther. Après avoir séché sur carbonate de sodium anhydre on chasse le solvant. Le dérivé formylé brut est hydrolysé à reflux pendant 3 h en présence de deux volumes d'acide chlorhydrique concentré. On extrait les impuretés à l'éther. On récupère l'amine en alcalinisant les eaux. L'amine est alors extraite à l'éther et séchée sur carbonate de sodium anhydre. On chasse le solvant et distille l'amine.

IV. Méthode générale de réduction de cétone en alcool par l'hydrure d'aluminium lithium

A 1/40 de mole de AlH_4Li en suspension dans 150 ml d'éther anhydre, en agitant, on ajoute très lentement 1/10 de mole de cétone dissoute dans son volume d'éther anhydre. L'addition est réglée de telle manière que la température de la solution n'atteigne pas celle du reflux de l'éther. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe une

heure à 40°. Après refroidissement, on décompose par 15 ml d'eau, puis 100 ml d'acide sulfurique à 20 %. Après décantation, on lave les eaux à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant et distille l'alcool.

V. Préparation d'acide carboxylique par la méthode Koch et Haaf [26]

A 10 moles d'acide sulfurique concentré on ajoute, lentement en maintenant à température ambiante, un mélange d'une mole d'alcool et de 3 moles d'acide formique anhydre. La solution se colore. Après addition on agite encore pendant 2 h en maintenant la réaction à 0°. On verse alors le mélange réactionnel sur 1 litre de glace pilée, et on reprend par 3 fois 100 ml d'éther de pétrole. Après décantation, la couche organique est alcalinisée par une solution de potasse à 20 %. La couche aqueuse est traitée par 200 ml de benzène. On l'acidifie par une solution d'acide chlorhydrique à 20 %. La couche benzénique est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé le solvant sous vide, on distille l'acide obtenu.

VI. Les amines primaires ont été diméthylées par la méthode de Skita-Rolfes [47].

CHAPITRE I

Phényl-1 éthanol (I, $R_1 = R_2 = H$).

Il est obtenu par action du bromure de méthylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 90°.

Phényl-1 éthylamine (II, $R_1 = R_2 = H$).

1) Réaction de Ritter sur le phényl-1 éthanol.

La méthode A conduit à la phényl-1 éthylamine. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 90°.

Dérivé benzoylé F = 122° (alcool). Litt. F = 122° [52].

Analyse : C₁₅ H₁₅ ON. N % Calc. = 6,22 Tr. = 6,18.

La méthode B conduit au dérivé benzoylé, F = 122° (alcool). Rdt = 90 %.

2) Réaction de Leuckart sur l'acétophénone (III, $R_1 = R_2 = H$).

On isole la phényl-1 éthylamine. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 90°.

Dérivé benzoylé F = 122° (alcool). Epreuve du mélange.

Phényl-1 propanol-1 (I, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$).

Il est préparé par action du bromure d'éthylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 95°.

Phényl-1 propylamine-1 (II, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$).

1) Réaction de Ritter sur le phényl-1 propanol-1.

La méthode A conduit à la phényl-1 propylamine-1. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 94°.

Dérivé benzoylé, F = 115° (alcool). Litt. F = 115-116° [53].

Analyse C₁₆ H₁₇ ON N % Calc. = 5,85 Tr. = 5,82.

La méthode B mène au dérivé benzoylé avec un Rdt de 90 % $F = 115^{\circ}$ (alcool). Epreuve du mélange avec l'échantillon obtenu par réaction de Leuckart.

2) Réaction de Leuckart sur la phényléthylcétone (III, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$).

Dinitro-2-4 phénylhydrazone $F = 189^{\circ}$ (alcool).

La réaction de Leuckart conduit à la phényl-1 propylamine.
Rdt = 60 %. $Eb_{20} = 94-95^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 115^{\circ}$ (alcool). Epreuve du mélange.

Phényl-1 méthyl-2 propanol-1 (I, $R_1 = R_2 = CH_3$).

Il est obtenu par action du bromure d'isopropylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 80 %. $Eb_{20} = 103^{\circ}-105^{\circ}$.

Phényl-1 méthyl-2 propylamine-1 (II, $R_1 = R_2 = CH_3$) par réaction de Ritter sur l'alcool précédent

La méthode A conduit à la phényl-1 méthyl-2 propylamine-1.
Rdt = 60 %. $Eb_{20} = 105^{\circ}$.

Picrate $F = 189^{\circ}$ (alcool).

Dérivé benzoylé $F = 141^{\circ}$ (alcool).

Analyse $C_{16}H_{19}ON$ N % Calc. = 5,53 Tr. = 5,63.

La méthode B mène au dérivé benzoylé. Rdt = 90 %. $F = 141^{\circ}$.
Epreuve du mélange.

Phénylisopropylcétone (III, $R_1 = R_2 = CH_3$).

Cette cétone est obtenue par oxydation sulfochromique du phényl-1 méthyl-2 propanol-1 Rdt = 65 %. $Eb_{20} = 104^{\circ}$.

$\lambda_{\text{alc. max.}} = 242 - 275 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,115$ et 3,09

Dinitro 2,4 phénylhydrazone $F = 155^{\circ}-156^{\circ}$ (alcool).

Phényl-1 méthyl-2 propylamine-1 par réaction de Leuckart sur la phénylisopropylcétone

Cette cétone conduit à une amine identique à celle obtenue par réaction de Ritter sur le phényl-1 méthyl-2 propanol-1. Rdt = 65 %.

Dérivé benzoylé $F = 141-142^{\circ}$ (alcool). Epreuve du mélange.

Picrate $F = 188^{\circ}$ (alcool).

Phénylcyclohexylcarbinol (I bis, $n = 6$).

Cet alcool est obtenu avec rendement de 65 % par action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le benzaldéhyde. $Eb_{20} = 140-141^{\circ}$.

Phénylcyclohexylaminométhane (II bis, n = 6) par réaction de Ritter sur le phénylcyclohexylcarbinol

La méthode A conduit au phénylcyclohexylaminométhane avec un rendement de 65 %. $E_{b_{20}} = 140^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 212° (alcool).

La méthode B conduit à un dérivé benzoylé F = 212° . Épreuve du mélange.

Analyse : $C_{20} H_{23} ON$ N % Calc. = 4,77 Tr. = 4,80.

Phénylcyclohexylcétone (III bis, n = 6).

Elle est obtenue par oxydation sulfochromique de l'alcool précédent. Rdt = 80 %. F = 58° (pentane).

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 242,5, (272), (277), (315) \text{ m}\mu.$

$\log \epsilon = 4,155, (3,085), (3,10), (2,985).$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 202° (alcool-benzène). Litt. = F = 201° [54].

Phénylcyclohexylaminométhane (I bis, n = 6) par réaction de Leuckart sur la phénylcyclohexylcétone

Rdt = 25 %. $E_{b_{20}} = 140^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 212° . Épreuve du mélange.

Phénylcyclopentylcarbinol (II bis, n = 5).

Cet alcool est obtenu par action du bromure de cyclopentylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 50 %. $E_{b_{20}} = 130^{\circ}$.

Phényl cyclopentylaminométhane (II bis, n = 5) par réaction de Ritter sur l'alcool précédent

Méthode A : Rdt = 55 %. $E_{b_{20}} = 130^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 162° (alcool). Litt. F = 162° [22].

Méthode B : Rdt en dérivé benzoylé 90 %. F = 162° .

Analyse : $C_{19} C_{21} ON$ N % Calc. = 5,01 Tr. = 5,10.

Phénylcyclopentylcétone (III bis, n = 5).

Elle est obtenue par oxydation sulfochromique de l'alcool I bis, n = 5. Rdt 40 %. $E_{b_{20}} = 131-132^{\circ}$.

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 241, (274), (275), (312) \text{ m}\mu.$

$\log \epsilon = 4,105, (3,04), (3,06), (2,17).$

Dinitro 2,4 phénylhydrazone F = 144° (alcool). Litt. F = 144° [54].

Phénylcyclopentylaminométhane par la méthode de Leuckart

Rdt = 20 %. Eb₂₀ = 131°.

Dérivé benzoylé F = 164° (alcool). Epreuve du mélange.

Phénylcyclobutylcétone (V).

L'acide cyclobutane carboxylique (IV) a été préparé par la méthode de PAYNE et SMITH [16]. L'acide, traité à reflux pendant 1 heure par son volume de chlorure de thionyle en présence de 2 volumes de benzène anhydre, conduit au chlorure d'acide (Rdt = 80 %). Eb = 160°. La cétone V est obtenue par réaction de Friedel et Crafts entre ce chlorure d'acide et le benzène anhydre en présence de chlorure d'aluminium. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 160°.

Dinitro 2,4 phénylhydrazone F = 174° (alcool) Litt. F = 173° [54].

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{alc.}} = 244, 280 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,035, 2,975$$

Phénylcyclobutylaminométhane (VII) par réaction de Leuckart sur la cétone V.

Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 120°.

Dérivé benzoylé F = 154°-155° (alcool).

Phénylcyclobutylcarbinol (VI).

Il est obtenu par réduction de la cétone V par l'hydruure d'aluminium lithium. Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 120°.

Phénylcyclobutylaminométhane (VII) par réaction de Ritter sur l'alcool VI

La méthode A conduit à l'amine VII avec rendement de 40 %. Eb₂₀ = 123°.

Dérivé benzoylé F = 154° (alcool). Epreuve du mélange.

Analyse : C₁₈ H₁₉ NO N % Calc. = 5,2 Tr. = 4,9.

CHAPITRE II

Phényl-1 propanol-2 (XXVIII).

Il est obtenu avec un rendement de 70 % par action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétaldéhyde. $Eb_{20} = 100^{\circ}$.

Réaction de Ritter sur l'alcool XXVIII

La méthode A conduit avec un rendement de 60 % à la phényl-1 propylamine-1 (XXIX). $Eb_{20} = 95^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 115^{\circ}$ (alcool). Litt. $F = 116^{\circ}$ [53]. Epreuve du mélange.

La méthode B conduit au dérivé benzoylé $F = 115^{\circ}$ (alcool). $Rdt = 75\%$.

Analyse : $C_{16} H_{17} ON$ N % Calc. = 5,85 Tr. = 5,80.

Phényl-1 propylamine-2 (XXX) par réaction de Leuckart sur la benzylméthylcétone (XXXI).

$Rdt = 40\%$. $Eb_{20} = 98^{\circ}-100^{\circ}$,

Dérivé benzoylé $F = 136^{\circ}$.

Picrate $F = 144^{\circ}-145^{\circ}$. Litt. $F = 145^{\circ}$ [30].

Allylbenzène (XXXII)

L'action de l'allylbenzène sur l'acétonitrile a été faite dans les conditions indiquées par RITTER [3]. Nous avons obtenu les mêmes résultats.

La méthode A conduit à l'amine XXIX. $Rdt=60\%$. $Eb_{20}=95^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 115°.

Analyse : $C_{16}H_{17}ON$ N % Calc. = 5,85 Tr. = 5,78.

Pas d'abaissement du point de fusion avec l'échantillon du dérivé benzoylé obtenu par réaction de Leuckart sur la phényl-éthylcétone (III).

La méthode B (action du benzonitrile) conduit avec un rendement de 80 % à un mélange de deux dérivés benzoylés que nous avons séparés par recristallisation fractionnée dans l'alcool. Il a été vérifié que chaque fraction isolée ne donnait pas d'abaissement avec des dérivés benzoylés authentiques.

Le mélange est formé de :

- 95 % de dérivé benzoylé F = 136°, qui correspond à l'amine XXX ;
- 5 % de dérivé benzoylé F = 115°, qui correspond à l'amine XXIX.

Action du benzonitrile sur l'allylbenzène en présence d'oxyde de butyle ;

0,1 mole d'allylbenzène, 10 ml de benzonitrile et 60 ml d'oxyde de butyle sont agités. On ajoute goutte à goutte 30 ml d'acide sulfurique en maintenant la température à 60°. La réaction est exothermique. On chauffe ensuite pendant 2 h à 60°. On verse sur 200 ml de glace et neutralise par une solution de soude à 10 %. Après décantation de la couche organique, on sèche et chasse le solvant. Par refroidissement le dérivé benzoylé cristallise. On le recristallise dans l'alcool. F = 115° - 116° (alcool). Rdt = 60 %.

CHAPITRE III

Benzyl-1 cyclohexanol (XXXVII).

Cet alcool provient de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur la cyclohexanone. $Eb_{20} = 150^{\circ}$. $F = 66^{\circ}$. $Rdt = 70\%$.

Benzyl-1 cyclohexylamine par réaction de Ritter sur le benzylcyclohexanol

La méthode A conduit à cette amine avec un rendement de 60 %. $Eb_{20} = 150^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 103^{\circ}$ (alcool). Litt. $F = 101^{\circ}$ [30].

Analyse : $C_{20} H_{23} ON$ N % Calc. = 4,77 Tr. = 4,99.

La méthode B conduit directement au dérivé benzoylé avec un rendement de 65 % $F = 103^{\circ}$ (alcool).

Benzylcyclopentanol (XXXVIII)

Il provient de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur la cyclopentanone. $Eb_{20} = 140^{\circ}$. $Rdt = 55\%$.

Benzylcyclopentylamine par réaction de Ritter sur l'alcool XXXVIII

La méthode A conduit à cette amine avec un rendement de 35 %. $Eb_{20} = 140^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 121^{\circ}$ (alcool). Litt. $F = 123-124^{\circ}$ [30].

Analyse : $C_{19} H_{21} ON$ N % Calc. = 5,01 Tr. = 5,11.

La méthode B donne le dérivé benzoylé $F = 122^{\circ}$ (alcool). Epreuve du mélange. $Rdt = 50\%$.

Benzylcyclobutanol (XXXIX)

Cet alcool est obtenu avec un rendement de 85 % par action du chlorure de benzylmagnésium sur la cyclobutanone. Eb₂₀ = 130°.

La cyclobutanone a été préparée par la méthode de ROBERTS et SAURER [55].

Benzylcyclobutylamine (XL) par réaction de Ritter sur l'alcool XXXIX

La méthode A donne l'amine XL. Rdt = 45 %. Eb₂₀ = 127°.

Dérivé benzoylé F = 168°-169° (alcool).

Analyse : C₁₈ H₁₉ NO. N % Calc. = 5,2 Tr. = 5,3.

Phényl-1 méthyl-2 propanol-2 (XLI).

Il est obtenu par action du bromure de méthylmagnésium sur la phénylacétone. Eb₂₀ = 102-103°. Rdt = 75 %.

Phényl-1 méthyl-2 propylamine-2 (XLII) par réaction de Ritter sur l'alcool XLI

Méthode A : Rdt = 70 %. Eb₂₀ = 110°.

Dérivé benzoylé F = 110° (alcool). Litt. F = 112° [30, 33].

Analyse : C₁₆ H₁₉ ON. N % Calc. = 5,53 Tr. = 5,59.

Méthode B : Rdt en dérivé benzoylé 80 %. F = 111° (alcool).

Diméthyl-2,2 styrène (XLV) et réaction de Ritter

Le carbure est obtenu par déshydratation par le bisulfate de potassium du phényl-1 méthyl-2 propanol-1. 20 g d'alcool sont distillés sous vide en présence de 10 g de SO₄ HK. Le distillat est repris par l'éther et séché sur sulfate de sodium. On chasse le solvant et distille le carbure. Eb₂₀ = 95°-98°. Rdt = 15 g.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{alc.}}$ = 246,2 m μ log ϵ = 4,070.

L'action de l'acide cyanhydrique sur ce carbure conduit à l'amine XI,VII. Rdt = 60 %.

Dérivé benzoylé F = 110° (alcool). Epreuve du mélange.

Benzylidèncyclohexane (XLVI).

Il a été obtenu par la même méthode que le carbure précédent (XLV). Rdt = 75 %. Eb₂₀ = 130°.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{alc.}}$ = 247 m μ log ϵ = 4,035.

L'action de HCN conduit à l'amine XL,VIII. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 150°.

Dérivé benzoylé F = 103° (alcool). Epreuve du mélange.

Phényl-1 méthyl-3 butanol-1 (LIII)

Il provient de l'action du bromure d'isobutylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 120°.

Phénylisobutylcétone (LIV)

Elle provient de l'oxydation sulfochromique de l'alcool précédent. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 120°.

$$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 243,5, 280 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,065, 3,065.$$

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 129°-130° (alcool).

Phényl-1 méthyl-3 butylamine-1 (L)

Par réaction de Leuckart sur la cétone LIV. Rdt = 40 %.

Dérivé benzoylé F = 127°-128° (alcool).

Analyse C₁₈ H₂₁ ON N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,29.

Par réaction de Ritter sur l'alcool LIII. Rdt = 40 %. Eb₂₀ = 120°.

Dérivé benzoylé F = 127°-128° (alcool). Épreuve du mélange.

Benzylisopropylcétone (LV)

Cette cétone est obtenue par oxydation sulfochromique de l'alcool XLIX. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 121°.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 113°-114° (éther de pétrole-benzène).

Phényl-1 méthyl-3 butylamine-2 (LI) par réaction de Leuckart sur la cétone LV

Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 120°.

Dérivé benzoylé F = 153°-154° (alcool).

Analyse : C₁₈ H₂₁ NO N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,33.

Phényl-4 méthyl-2 butanol-2 (LVI)

Il résulte de l'action du bromure de phényléthylmagnésium sur l'acétone. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 120°.

Phényl-4 méthyl-2 butylamine-2 (LII) par réaction de Ritter sur l'alcool LVI

La méthode A donne un rendement de 60 %. Eb₁₈ = 117°. Litt. Eb₂₀ = 118° [33].

Dérivé benzoylé F = 101°-102° (alcool). Épreuve du mélange.

Analyse : C₁₈ H₂₁ NO N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,40.

Phényl-1 méthyl-3 butanol-2 (XLIX)

Cet alcool résulte de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'aldéhyde isobutyrique. Rdt = 65 %. Eb₂₀ = 119°-120°.

Réaction de Ritter sur l'alcool XLIX

La méthode A conduit à l'amine LII. Rdt = 65 %. Eb₂₀ = 120°.

Dérivé benzoylé F = 100°-101° (alcool).

Analyse : C₁₈ H₂₁ NO N % Calc. 5,24 Tr. = 5,20.

Méthyl-3 phényl-1 butène (LVII)

Il provient de la déshydratation par le bisulfate de potassium de l'alcool LIII. (Voir préparation du diméthyl-2,2 styrène). Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 101-103°.

Réaction de Ritter sur le carbure LVII

La méthode A conduit à l'amine L. Rdt = 80 %.

Dérivé benzoylé F = 127°-129° (alcool).

CHAPITRE IV

Méthyl-3 phényl-2 butanol-2 (LVIII)

Cet alcool est préparé par action du bromure d'isopropylmagnésium sur l'acétophénone. Rdt = 70 %. Eb₂₀ = 106°-108°.

Méthyl-3 phényl-2 butylamine-2 (LXI) par réaction de Ritter sur l'alcool LVIII

Méthode A : Rdt = 40 %. Eb₂₀ = 108°-109°.

Dérivé benzoylé F = 109-110° (alcool-eau).

Analyse : C₁₈H₂₁NO N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,16.

Tosylate F = 82°-83° (méthanol).

Analyse : C₁₈H₂₃SO₂N N % Calc. = 4,4 Tr. = 4,6.

Picrate F = 199°-200°.

Phényl-3 méthyl-2 butanol-2 (LIX)

La phényl-3 butanone-2 a été préparée suivant la méthode indiquée par SUTER et WESTON [56]. Rdt = 74 %. Eb₂₂ = 103°-105°. Semicarbazone F = 172°. Litt. F = 172° [56]. L'action du bromure de méthylmagnésium sur cette cétone conduit à l'alcool LIX. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 107°-109°.

Réaction de Ritter sur l'alcool LIX

La méthode A conduit à l'amine LXI. Rdt = 45 %. Eb₂₀ = 106°-108°.

Dérivé benzoylé F = 110° (alcool-eau).

Analyse : C₁₈H₂₁NO N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,10.

Tosylate F : 82°84° (méthanol). L'amine LXI a été diméthylée par la méthode de SKITA-ROLFES [47]. Eb₂₀ = 112°-115°. Rdt = 80 %.

Picrate de l'amine diméthylée F = 184°-185° (alcool).

Triméthyl styrène (LX)

Il est obtenu par déshydratation de l'alcool LVIII. 20 grammes d'alcool traités par 12 g de bisulfate de potassium donnent 13 g de carbure. (Voir préparation du diméthyl styrène, page 65.)

$$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 240 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 3,98.$$

Réaction de Ritter sur le carbure LX

Méthode A : Rdt = 40 % Eb₂₀ = 107-109°.

Dérivé benzoylé F = 110° (méthanol).

Picrate F = 199°-202° (benzène).

Tosylate F = 82°-83° (méthanol).

Analyse : C₁₈H₂₃SO₂N N % Calc. = 4,4 Tr. = 4,7.

Picrate de l'amine diméthylée F = 184°-185° (alcool).

Diméthyl-2,2 phényl-3 butyramide (LXII) à partir de la chalcone

La chalcone a été obtenue suivant la méthode des « Organic Syntheses » [57].

$$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 227,5, 312,5 \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,025, 4,395.$$

Obtention de la β phénylbutyrophénone (LXIV)

A une suspension de 0,5 mole de bromure de méthylmagnésium dans 500 ml d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte en maintenant à température inférieure à 0°, 0,5 mole de chalcone dissoute dans de l'éther anhydre. Le mode opératoire est ensuite le même que pour une réaction de Grignand ordinaire. On isole 0,2 mole de cétone. F = 71° (méthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 140° (alcool).

$$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 244,5, (250) \text{ m}\mu \quad \log \varepsilon = 4,12, (3,16).$$

Obtention de la cétone LXV

Dans un excès d'alcool butylique tertiaire, on introduit 0,25 mole de potassium. Lorsque ce dernier a complètement disparu, on chasse l'excès d'alcool tertiobutylique jusqu'à obtention d'un résidu blanc qu'on reprend par 150 ml de benzène anhydre. En agi-

tant, on ajoute en une seule fois un mélange de 0,1 mole de cétone et de 0,25 mole d'iodure de méthyle. On agite 2 h à température ambiante, puis 3 h au reflux. Après refroidissement, on reprend par 50 ml d'eau, puis par 150 ml d'acide chlorhydrique à 15 %. On décante la couche benzénique et extrait les eaux à l'éther. Les parties organiques sont jointes et séchées sur sulfate de sodium sec. On chasse l'éther et le benzène, puis distille. $Eb_{0,5} = 140^{\circ}\text{--}142^{\circ}$.

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{alc.}} = 247,5 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 4,115.$$

Spectre infra-rouge : doublet gem-diméthyl à 1365 et 1380 cm^{-1} .

Obtention de l'amide LXII

Cette amide est préparée à partir de 0,05 mole de la cétone précédente par une réaction d'HALLER-BAUER [58]. Rdt = 10 %.

Amide F = 182° (éther de pétrole) N % Calc. = 7,3 Tr. = 7,25.

Phényl-2 diméthyl-2,3 butyramide (LXIII)

Essais d'alcoylation de cyanure de benzyle :

L'alcoylation de cyanure de benzyle par le bromure d'isopropyle a été effectuée dans les conditions indiquées par GAIGNON [59]. On isole l'isopropylphénylacétonitrile. Nous avons caractérisé ce nitrile en l'hydrolysant en amide par la méthode de ZAUGG et HAROLD [60]. Amide F = 110° (alcool).

Analyse : $C_{11}H_{15}NO$ N % Calc. = 8,02 Tr. = 7,86.

Litt. F = 110° [44].

L'alcoylation du phénylisopropylacétonitrile par l'iodure de méthyle en présence de tertiobutylate de potassium, et dans les mêmes conditions que précédemment, n'a pu nous conduire au phénylisopropylméthylacétonitrile.

Action de l'acide formique sur les alcools LVIII et LIX.

0,5 mole de ces deux alcools sont soumises à l'action de l'acide formique en présence d'acide sulfurique, suivant la méthode de KOCH et HAAF [26] précédemment décrite. (Voir Méthodes générales). Ces deux alcools conduisent au même acide F = $104^{\circ}\text{--}105^{\circ}$ (éther de pétrole). Epreuve du mélange.

Rendement en acide à partir de l'alcool LVIII : 45 %.

Rendement en acide à partir de l'alcool LIX : 30 %.

Par action du chlorure de thionyle en présence de benzène on isole le chlorure d'acide. Ce dernier est mis en solution dans 50 ml d'éther anhydre. On fait barbotter pendant 15 minutes un courant

de NH_3 gazeux ; on reprend par de l'eau pour dissoudre le ClNH_4 formé. On décante et sèche. Après évaporation du solvant on récupère l'amide LXIII $F = 46^\circ$ (éther de pétrole).

Analyse : $\text{C}_{12} \text{H}_{17} \text{NO}$ $\text{N} \% \text{ Calc.} = 7,3$ $\text{Tr.} = 7,4$.

Réaction d'Hofmann sur l'amide LXIII

10 g d'amide dans 80 ml de méthanol anhydre sont ajoutés à une solution de méthylate de sodium préparée à partir de 3,45 g de sodium et 120 ml de méthanol anhydre. En agitant, on introduit goutte à goutte 12 g de brome. Après chauffage 10 minutes à reflux, on concentre sous vide jusqu'à apparition d'un dépôt de bromure de sodium. On reprend alors par l'eau et extrait à l'éther. On lave les parties éthérées à la soude 10 % pour enlever l'excès de brome. L'uréthane brut ainsi obtenu est hydrolysé par ébullition deux heures avec 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après distillation on obtient 2 g d'amine. $\text{Eb}_{20} = 107-109^\circ$.

Dérivé benzoylé $F = 110^\circ$ (alcool). Epreuve du mélange avec les échantillons obtenus par réaction de Ritter.

N-diméthyl, phényl-2 méthyl-3 butylamine-2 (LXIX) de synthèse

Cette amine N diméthylée a été obtenue suivant la méthode indiquée par HAUSER [34]. $\text{Rdt} = 85 \%$.

Picrate $F = 184-185^\circ$ (alcool). Epreuve du mélange.

Phényl-3 méthyl-3 butanone-2 (LXXVI)

Cette cétone a été préparée par dialcoylation de la phénylacétone par l'iodure de méthyle suivant la technique indiquée pour la diméthylation de la cétone LXIV.

Semicarbazone $F = 185^\circ$. Dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 168^\circ$.

Phényl-3 méthyl-3 butylamine-2 (LXXV)

Cette amine est obtenue par réaction de Leuckart sur la cétone précédente. $\text{Rdt} = 85 \%$. $\text{Eb}_{20} = 110^\circ$.

Dérivé benzoylé $F = 128^\circ-129^\circ$ (alcool).

Picrate $F = 184^\circ-185^\circ$ (alcool).

Tosylate $F = 134^\circ$ (alcool).

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{N}$ $\text{N} \% \text{ Calc.} = 4,4$ $\text{Tr.} = 4,6$.

Phényl-3 méthyl-3 butanol-2 (LXX)

Il a été obtenu par réduction par l'hydrure d'aluminium lithium de la cétone correspondante. $\text{Rdt} = 80 \%$. $\text{Eb}_{20} = 108^\circ-110^\circ$.

Réaction de Ritter sur l'alcool LXX (Tableau V - B)

Par la méthode A nous n'avons pu isoler que l'amine LXI. 11 g d'alcool donnent 8 g d'amine. $Eb_{20} = 110^{\circ}\text{--}111^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 110° (alcool). Epreuve du mélange avec le dérivé benzoylé de l'amine obtenue à partir de l'alcool LVIII.

Picrate de l'amine diméthylée F = $184^{\circ}\text{--}185^{\circ}$.

Diméthyl-2,2 phényl-1 propanol-1 (LXXI) (Tableau V - B)

Il provient de l'action du chlorure de tertiobutylmagnésium sur le benzaldéhyde. Rdt = 65 %. $Eb_{20} = 115^{\circ}$.

Phényluréthane F = $235^{\circ}\text{--}236^{\circ}$ (alcool).

Tertiobutylphénylcétone (LXXVII) (Tableau V - B)

Cette cétone est obtenue par oxydation sulfochromique de l'alcool précédent (voir Technique générale). Rdt = 60 %.

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{alc.}} = 240 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 3,955$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = $194^{\circ}\text{--}195^{\circ}$ (alcool). Litt. F = 195° [37, 63].

Analyse : $C_{17}H_{18}N_4O_4$ N % Calc. 16,37 Tr. = 16,23.

Diméthyl-2,2 phényl-1 propylamine (LXXVIII) (Tableau V - B)

Elle a été synthétisée par réaction de Leuckart sur la cétone précédente. Rdt = 78 %. $Eb_{20} = 110^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = $147^{\circ}\text{--}148^{\circ}$ (alcool). Litt. [64, 65].

Analyse : $C_{18}H_{21}NO$ N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,40.

Tosylate F = 184° (alcool-benzène).

Analyse : $C_{18}H_{21}NO_2S$ N % calc. C = 4,4 Tr. = 4,7.

Picrate F = $227^{\circ}\text{--}228^{\circ}$ (alcool-benzène).

Réaction de Ritter sur l'alcool LXXI (Tableau V - B)

La méthode A permet d'obtenir un mélange d'amine formé d'environ 90 % de l'amine LXI et 10 % d'amine LXXVIII. $Eb_{20} = 113^{\circ}\text{--}115^{\circ}$. Rdt = 50 %.

a) Dérivé benzoylé F = $109^{\circ}\text{--}111^{\circ}$ (alcool) : provient de l'amine LXI.

Analyse : $C_{18}H_{21}NO$ N % Calc. = 5,24 Tr. = 5,31.

b) Amine normale : Dérivé benzoylé F = $147^{\circ}\text{--}148^{\circ}$ (alcool).

La méthode B ne nous a permis d'isoler qu'un dérivé benzoylé (LXXIX). F = $147^{\circ}\text{--}148^{\circ}$. Epreuve du mélange.

Phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX)

Cet alcool a été obtenu par action du phényl-2 propanal sur le bromure d'isopropylmagnésium. Rdt = 70 %. Eb₂₀ = 120°.

Phényl-2 méthyl-4 pentanone-3 (LXXXI)

Cette cétone est préparée par oxydation sulfochromique de 20 g de l'alcool précédent. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 121°-122°.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 238° (benzène).

Phényl-2 méthyl-4 pentylamine-3 (LXXXII)

12 g de la cétone précédente soumis à la réaction de Leuckart conduisent à cette amine avec un rendement de 80 %. Eb₂₀ = 120°-122°.

Dérivé benzoylé F = 166° (alcool).

Picrate amine diméthylée F = 159°-160°.

Phényl-4 méthyl-2 pentanol-2 (LXXXIV)

17 g d'acide crotonique sont mis en solution dans 400 ml de benzène anhydre. On refroidit à -5° et ajoute par petites fractions 50 g de Cl₃Al de façon que la température reste inférieure à 10°. Après addition, on laisse 3 jours à température ambiante en agitant de temps en temps. On décompose par de la glace et de l'acide chlorhydrique. On décante et extrait de la couche aqueuse deux fois au benzène. On lave la couche benzénique à l'eau. On chasse le solvant dans un claisen. Le résidu est dissous dans une solution saturée de carbonate de sodium chaud. On porte à ébullition 15 minutes. On filtre et lave à l'eau bouillante. On acidifie les eaux, et extrait l'acide à l'éther. F = 39°-40°. Rdt = 28,5 g. Eb_{0,3} = 143°.

L'acide est ensuite chauffé à reflux pendant 3 heures avec deux fois son volume d'alcool éthylique distillé sur sodium et 1,5 ml de SO₄H₂ pur. On extrait avec beaucoup d'éther, lave abondamment à l'eau pour éliminer l'alcool, sèche sur sulfate, chasse le solvant et distille. Rdt = 80 %. Eb_{0,3} = 100°. L'ester est ensuite soumis à une réaction de Grignard sur le bromure de méthylmagnésium.

Phényl-4 méthyl-2 pentylamine-2 (LXXXV) par réaction de Ritter sur l'alcool LXXXIV

La méthode A conduit à cette amine avec un rendement de 60 %. Eb₂₀ = 121°-123°.

Picrate amine diméthylée F = 138°.

Phényl-2 méthyl-4 pentanol-2 (LXXXVI)

Il est obtenu par action du bromure d'isobutylmagnésium sur l'acétophénone. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 124°.

Phényl-2 méthyl-4 pentylamine-2 (LXXXVII) par réaction de Ritter sur l'alcool LXXXVI

La méthode A conduit à cette amine avec un rendement de 25 %. Eb₂₀ = 126°.

Picrate amine diméthylée F = 183°-184° (alcool).

Cette amine diméthylée a été aussi synthétisée par la méthode de TAYLOR et HAUSER [34]. Rdt = 65 %.

Picrate amine diméthylée F = 183°-184° (alcool).

Réaction de Ritter sur le phényl-2 méthyl-4 pentanol-3 (LXXX)

Par la méthode A nous n'avons pu isoler qu'une amine que nous avons identifiée comme étant la phényl-4 méthyl-2 pentylamine-2 (LXXXV). Rdt = 30 %. Eb₂₀ = 125°.

Picrate amine diméthylée F = 138°-139°.

Réaction de Ritter sur le phényl-2 propanol-2 (LXXXVIII)

10 g de cet alcool soumis à la méthode A conduisent à la phényl-2 propylamine-2. Rdt = 5 %.

Picrate amine diméthylée F = 209°. Litt. F = 210° [34].

Réaction de Ritter sur le phényl-2 butanol-2 (LXXXIX)

10 g de cet alcool traité par la méthode A fournissent 0,3 g de phényl-2 butylamine-2.

Picrate amine diméthylée F = 180°-181° (alcool). Litt. F = 181°-182° [34].

Réaction de Ritter sur le phényl-3 pentanol-3 (XC)

9 g d'alcool traités par la méthode A conduisent à 0,8 g de phényl-3 pentylamine-3.

Picrate F = 167° (alcool). Litt. F = 169° [66].

Picrate amine diméthylée F = 150°. Litt. F = 149°-151° [34].

Réaction de Ritter sur le phényl-1 cyclohexanol (XCII)

La méthode A conduit à la phényl-1 cyclohexylamine. Rdt = 5 %.

Dérivé benzoylé F = 162° (alcool).

Réaction de Ritter sur le phényl-1 cyclopentanol (XCI)

Nous n'avons isolé qu'une trace d'amine à partir de laquelle nous n'avons pu obtenir un dérivé bien cristallisé.

Réaction de Koch et Haaf [26] sur les cinq alcools précédents

Cette réaction a été effectuée sur 0,5 mole d'alcool. (Voir : Méthodes générales.)

Le phényl-2 propanol-2 (I,XXXVIII) conduit à l'acide phényl-2 méthyl-2 propionique $F = 78^{\circ}$ (éther de pétrole). Rdt = 20 %. Litt. $F = 78^{\circ}$ [67].

Amide $F = 160^{\circ}$. Litt. $F = 161^{\circ}$ [68].

Le phényl-3 pentanol-3 (XC) donne l'acide phényl-2 éthyl-2 butyrique. $F = 95^{\circ}$ (éther de pétrole). Rdt = 50 %. Litt. $F = 93^{\circ}$ [69].

Le phénylcyclopentanol (XCI) mène à l'acide phénylcyclopentane carboxylique. Rdt = 40 %. $F = 157^{\circ}$ - 158° (benzène). Litt. $F = 156^{\circ}$ [70].

Amide $F = 108^{\circ}$ (alcool). Litt. $F = 108^{\circ}$ [70].

Le phénylcyclohexanol donne l'acide phénylcyclohexane carboxylique. Rdt = 40 %. $F = 125^{\circ}$ (benzène). Litt. $F = 125^{\circ}$ [67].

CHAPITRE V

Réaction de Ritter sur le benzhydrol (XCIII)

La méthode B appliquée à 0,1 mole d'alcool conduit au dérivé benzoylé du diphénylaminométhane (XCIV) avec un rendement de 80 %. $F = 170^{\circ}$ (alcool).

Analyse : $C_{20}H_{17}NO$ N % Calc. = 4,89 Tr. = 5,01.

Diphényl-1,1 éthanol (XCV, $R = H$)

Cet alcool est obtenu par action du bromobenzène sur l'acétophénone. Rdt = 80 %. $F = 84^{\circ}$.

Diphényl-1,1 éthylamine (XCVI, $R = H$) par réaction de Ritter

La méthode A appliquée à 0,1 mole d'alcool précédent conduit à cette amine (XCVI) avec un rendement de 85 %. $Eb_{0,4} = 130^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 114^{\circ}$ (alcool).

Diphényl-1,1 propanol-1 (XCV, $R = CH_3$)

Il est obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur la benzophénone. Rdt = 70 %. $Eb_{0,1} = 138^{\circ}$.

Diphényl-1,1 propylamine (XCVI, $R = CH_3$) par réaction de Ritter

La méthode A appliquée à l'alcool précédent mène à l'amine de substitution avec un rendement de 80 %.

Dérivé benzoylé $F = 167^{\circ}$ (alcool).

Analyse : $C_{22}H_{21}NO$ N % Calc. = 4,44 Tr. = 4,37.

Diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-1 (XCVII)

Il s'obtient par action de 0,5 mole de benzophénone sur 0,5 mole de bromure d'isopropylmagnésium. Rdt = 70 %. $Eb_{0,2} = 130^{\circ}$.

Diphényl-1,1 méthyl-2 propylamine-1 par réaction de Ritter

La méthode B sur l'alcool XCVII conduit au dérivé benzoylé de cette amine (XCVIII). $F = 175^{\circ}$ (benzène). Rdt = 75 %.

Diphényl-1,1 méthyl-2 propanol-2 (C)

La diphénylacétone a été préparée suivant la méthode des « Organic Syntheses » [71]. 0,2 mole de cette cétone traitée par du bromure de méthylmagnésium conduisent à l'alcool C. Rdt = 80 %. $Eb_{0.2} = 135^{\circ}$.

Réaction de Ritter

La méthode B conduit avec un rendement de 10 % à un dérivé benzoylé $F = 145^{\circ}$ (alcool) qui est vraisemblablement le dérivé benzoylé de la diphényl-1,1 méthyl-2 propylamine-2 (XCIX).

Diphényl-1,1 propanol-2 (CI)

0,1 mole de cet alcool est obtenu par réduction de la diphénylacétone par l'hydrure d'aluminium lithium. $Eb_{0.1} = 140^{\circ}$.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit, avec un rendement de 60 % à un mélange de deux amines, l'une liquide (2/3 du mélange), l'autre solide (1/3 du mélange) que nous avons identifié comme étant les diphényl-1,2 propylamine stéréo-isomères (CIV).

Amine solide : $F = 127^{\circ}$ (éther de pétrole).

Analyse : $C_{15}H_{17}N$ N % Calc. = 6,63 Tr. = 6,54.

Epreuve du mélange avec un échantillon authentique.

Dérivé benzoylé $F = 190^{\circ}$ (alcool). Epreuve du mélange.

Analyse : $C_{22}H_{21}NO$ N % Calc. = 4,44 Tr. = 4,30.

Amine liquide :

Dérivé benzoylé $F = 156^{\circ}$ - 157° (alcool).

Analyse : $C_{22}H_{21}NO$ N % Calc. = 4,44 Tr. = 4,50.

Picrate amine diméthylée $F = 157^{\circ}$ (alcool).

Diphényl-1,1 propylamine-2 (CII) par réaction de Leuckart sur la diphényl-1,1 acétone (CIII)

Rdt = 70 %. $Eb_{0.1} = 140^{\circ}$.

Amine $F = 60^{\circ}$ (éther de pétrole). Litt. $F = 60^{\circ}$ [72].

Dérivé benzoylé $F = 200^{\circ}$ (alcool-benzène). Litt. $F = 203^{\circ}$ [72].

Analyse : $C_{22}H_{21}NO$ N % Calc. = 4,44 Tr. = 4,3.

Phényl-2 propiophénone (CV)

Par oxydation sulfochromique de 0,1 mole de diphenyl-1,2 propanol-1 (CVI) on isole 0,08 mole de cétone (CV). $F = 58^{\circ}$.

Diphényl-1,2 propylamine-1 (CIV) par réaction de Leuckart sur la cétone CV

La réaction de Leuckart conduit à l'amine solide $F = 127^{\circ}$. Rdt = 60 %.

Dérivé benzoylé $F = 190^{\circ}$ (alcool-benzène).

Diphényl-1,2 propanol-1 (CVI)

0,5 mole de cet alcool ont été obtenu par action de 0,7 mole de phényl-2 propanal sur le bromure de phénylmagnésium. $Eb_{0,1} = 140^{\circ}$.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit avec un rendement de 60 % aux mêmes résultats que pour le diphenyl-1,1 propanol-2 (CI).

Diphényl-1,2 propanol-2 (CVIII)

Cet alcool a été obtenu par action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétophénone. Rdt = 60 %. $Eb_{0,1} = 142^{\circ}$ - 144° .

Diphényl-1,2 propylamine-2 (CVII) par réaction de Ritter sur l'alcool CVIII

La méthode A conduit à cette amine avec un rendement de 40 %. $Eb_{0,1} = 140^{\circ}$.

Dérivé benzoylé $F = 159^{\circ}$ (alcool).

Picrate amine diméthylée : $F = 160^{\circ}$. Litt. $F = 159^{\circ}$ - 160° [34].

Cette amine N-diméthylée a été également obtenue par la méthode indiquée par HAUSER [34]. Rdt 60 %. $Eb_{0,1} = 148^{\circ}$ - 150° .

Méthylstilbène

Ce carbure a été obtenu par déshydratation par le bisulfate de potassium du diphenyl-1,2 propanol-1. Rdt : 80 %. $Eb_{0,1} = 118^{\circ}$.

Spectre ultra-violet $\lambda_{\max}^{\text{alc.}} = 265 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon = 4,095$

Il s'agit donc d'un mélange des deux stéréo-isomères cis et trans [49].

Réaction de Ritter

Méthode A : nous n'avons pu mettre en évidence que l'amine CVII. Rdt = 40 %.

Dérivé benzoylé $F = 160^{\circ}$ (alcool).

CHAPITRE VI

α indanol

Il a été obtenu avec un rendement de 80 % par réduction de l' α indanone [74] par l'hydrure d'aluminium lithium. Eb₂₀ = 127°.

β indanol

Il provient de la réduction de la β indanone par l'hydrure d'aluminium lithium. Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 129°.

La β indanone a été obtenue par oxydation performique de 0,2 mole d'indène (Rdt = 30 %) [75]. Eb₂₀ = 120°.

Benzosubérol (CXV)

Il s'obtient (Rdt = 70 %) par réduction par l'hydrure d'aluminium lithium de la benzosubérone (CXVII) [76]. Eb₂₀ = 149°-150°.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit à l'amine CXVI. Rdt = 20 %. Eb₂₀ = 151°.

Dérivé benzoylé = 173°. Litt. F = 172° [77].

Picrate F = 205°-206°. Litt. F = 205° [77].

Réaction de Leuckart sur la benzosubérone (CXVII)

On isole l'amine CXVI avec un rendement de 60 %. Eb₂₀ = 151°.

Dérivé benzoylé F = 173° (alcool). Picrate F = 205° (alcool).
Epreuve du mélange.

α tétralol (CXVIII)

Il est obtenu avec un rendement de 80 % par réduction de 0,1 mole d' α tétralone par l'hydrure d'aluminium lithium. Eb₂₀ = 140°.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit à l'amino-1 tétra-hydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX) avec un rendement de 10 %.

Dérivé benzoylé F = 126° (alcool). Epreuve du mélange avec l'échantillon authentique .

Analyse : $C_{17}H_{17}NO$ N % Calc. = 5.7 Tr. = 5.9.

Picrate F = 234° (alcool).

Amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX) par réaction de Leuckart

La réaction est effectuée sur 0,1 mole de la cétone CXX. Rdt = 40 %. Eb₂₀ = 140°.

Dérivé benzoylé F = 126° (alcool).

Picrate F = 234°.

β tétralol (CXXI)

0,07 moles d'alcool sont obtenues par réduction de 0,1 mole de β tétralone par l'hydruire d'aluminium lithium. Eb₂₀ = 140°.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit à l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX). Rdt = 10 %. Dérivé benzoylé F = 126° (alcool).

Amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXII) par réaction de Leuckart sur la β tétralone

Rdt = 20 %. Eb₂₀ = 141°.

Dérivé benzoylé F = 153° (alcool).

Dihydro-1,4 naphthalène (CXXIV)

Il a été préparé suivant la technique de Cook [78] et purifié par sa combinaison avec l'acétate mercurique [79]. Eb₁₈ = 100°.

Réaction de Ritter

1) La méthode A conduit à l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX). Rdt = 10 %. Eb₂₀ = 140°.

Dérivé benzoylé F = 126°.

2) La méthode B conduit à un mélange de 2 dérivés benzoylés (Rdt = 10 %). Par recristallisation fractionnée dans l'alcool nous avons séparé : 1) Dérivé benzoylé F = 153° (95 % du mélange) qui ne donne pas d'abaissement avec un échantillon authentique du dérivé benzoylé de l'amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène.

2) Dérivé benzoylé $F = 126^{\circ}$ (15 % du mélange) identique au dérivé benzoylé de l'amino-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXIX).

Méthyl-2 tétralol-1 (CXXV)

Cet alcool est obtenu avec un rendement de 80 % par réduction de la méthyl-2 tétralone. La méthyl-2 tétralone a été préparée par la méthode de ADKINS [80].

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 236^{\circ}$ (alcool-benzène).

Réaction de Leuckart sur la méthyl-2 tétralone (CXXXVII)

On isole l'amino-1 méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (CXXVI) avec un rendement de 60 %.

Dérivé benzoylé $F = 152^{\circ}$ (alcool).

Analyse $C_{18}H_{19}NO$ N % Calc. = 5,28 Tr. = 5,40.

Réaction de Ritter sur le méthyl-2 tétralol-1 (CXXV)

La méthode A nous a donné, avec un rendement de 20 %, un produit liquide. $Eb_{20} = 140^{\circ}-142^{\circ}$. Par recristallisations fractionnées, dans l'alcool, du dérivé benzoylé brut obtenu à partir du liquide précédent, nous avons séparé deux dérivés benzoylés. Un des dérivés benzoylés, $F=152^{\circ}$, ne donne pas d'abaissement avec le dérivé benzoylé de l'amine obtenue par la réaction de Leuckart sur la méthyl-2 tétralone. Il s'agit donc d'une des deux amines de substitution. Ce dérivé benzoylé correspond à 10 % du mélange. Nous avons isolé un second dérivé benzoylé $F = 127^{\circ}$ qui correspond soit au dérivé benzoylé de l'autre amine de substitution, soit au dérivé benzoylé du méthyl-2 amino-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène.

Analyse $C_{18}H_{19}NO$ N % Calc. = 5,28 Tr. = 5,21.

Méthyl-1 amino-1 tétrahydronaphtalène (CXXXVIII)

Cette amine a été obtenue à l'état de trace par action de l'acide cyanhydrique sur le méthyl-1 tétralol-1. Le dérivé benzoylé a été effectué sur l'amine brute.

Dérivé benzoylé $F = 120^{\circ}$ (alcool).

Analyse : $C_{18}H_{19}NO$ N % Calc. = 5,28 Tr. = 5,4.

Méthyl-3 dihydro-1,2 naphthalène (CXXX)

Ce carbure a été obtenu par déshydratation par le bisulfate de potassium de 0,2 mole de méthyl-2 tétralol-1. Rdt = 75 %.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit à une amine (Rdt = 20 %) dont le dérivé benzoylé $F = 128^{\circ}$ (alcool) ne donne pas d'abaissement avec le dérivé benzoylé $F = 128^{\circ}$ provenant du méthyl-2 tétralol-1.

Méthyl-2 dihydro-1,4 naphthalène (CXXXII)

Il a été préparé avec un rendement de 40 % par la méthode indiquée par COOK [78] pour l'obtention du dihydro-1,4 naphthalène. Nous n'avons pu le purifier par sa combinaison avec l'acétate mercurique [79]. $Eb_{20} = 110^{\circ}-114^{\circ}$.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit à des traces d'une amine dont le dérivé benzoylé fond à 126° .

Analyse : N % Calc. = 5,28 Tr. = 5,38.

Ethyl-2 tétralol-1 (CXXXIII)

Il a été obtenu par réduction de l'éthyl-2 tétralone. Rdt = 80 %. $Eb_{20} = 145^{\circ}$.

Réaction de Ritter

La méthode A conduit avec un rendement de 20 % à une amine dont nous ne pouvons préciser la structure. $Eb_{20} = 145^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 116° (alcool).

Analyse : $C_{19}H_{21}NO$ N % Calc. = 5,01. Tr. = 5,3.

Picrate F = 190° .

Ethyl-2 tétralone (CXXXVII)

Elle a été préparée par la méthode d'ADKINS [80]. $Eb_{20} = 148^{\circ}$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 185° (alcool).

Réaction de Leuckart

On obtient avec un rendement de 40 % l'un des deux éthyl-2 amino-1 tétrahydronaphthalène. $Eb_{20} = 150^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 147° (alcool).

Analyse : $C_{19}H_{21}NO$ N % Calc. = 5,01 Tr. = 5,3.

Ethyl-3 dihydro-1,2 naphthalène (CXXXV)

Il provient de la déshydratation de l'éthyl-2 tétralol-1 (CXXXIII) par SO_4HK . $Eb_{20} = 120^{\circ}$. Rdt = 70 %.

Réaction de Ritter

Par la méthode A on isole une seule amine. Rdt = 20 %. $Eb_{20} = 150^{\circ}$.

Dérivé benzoylé F = 116° (alcool). Epreuve du mélange avec l'amine provenant de l'éthyl-2 tétralol-1.

Diméthyl-2,2 tétralone (CXL)

Cette cétone a été préparée par dialcoylation de l' α tétralone par l'iodure de méthyle suivant la méthode indiquée pour la phényl-3 méthyl-3 butanone-2 (LXXVI). Rdt = 60 %. Eb₂₀ = 145°.

Réaction de Leuckart

Rdt = 40 %. Eb₂₀ = 145°.

Dérivé benzoylé du diméthyl-2,2 amino-1 tétrahydronaphtalène. F = 173° (alcool).

Diméthyl-2,2 tétralol-1 (CXXXVIII)

Il s'obtient par réduction de la cétone précédente par l'hydrure d'aluminium lithium. Rdt = 80 %. Eb₂₀ = 145°.

Réaction de Ritter

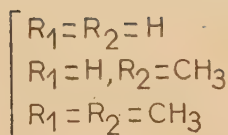
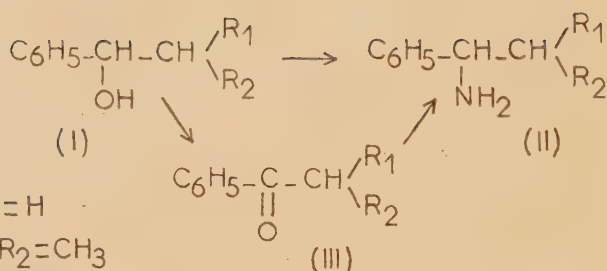
La méthode A conduit au diméthyl-2,2 amino-1 tétrahydronaphtalène. Rdt = 30 %. Eb₂₀ = 145°.

Dérivé benzoylé F = 173° (alcool). Epreuve du mélange.

Analyse : C₁₉H₂₁NO N % Calc. = 5,01 Tr. = 5,08.

TABLEAUX

TABLEAU I



$n = 6, 5, 4$

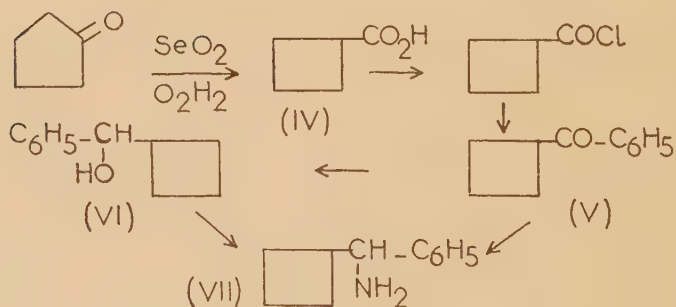
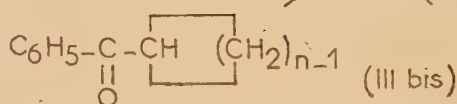
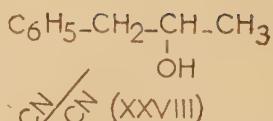
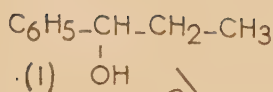
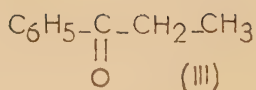
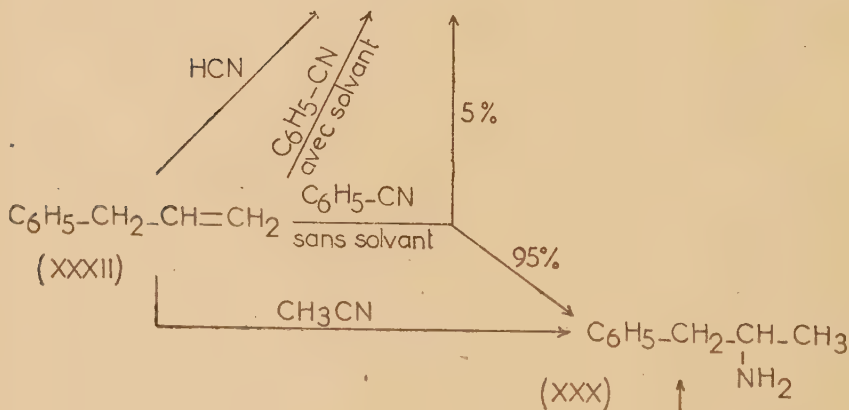
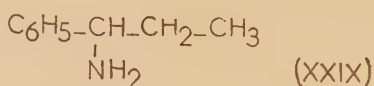


TABLEAU II



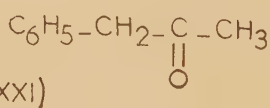
Leuckart



5%

95%

(XXX)



Leuckart

TABLEAU III



TABLEAU IV

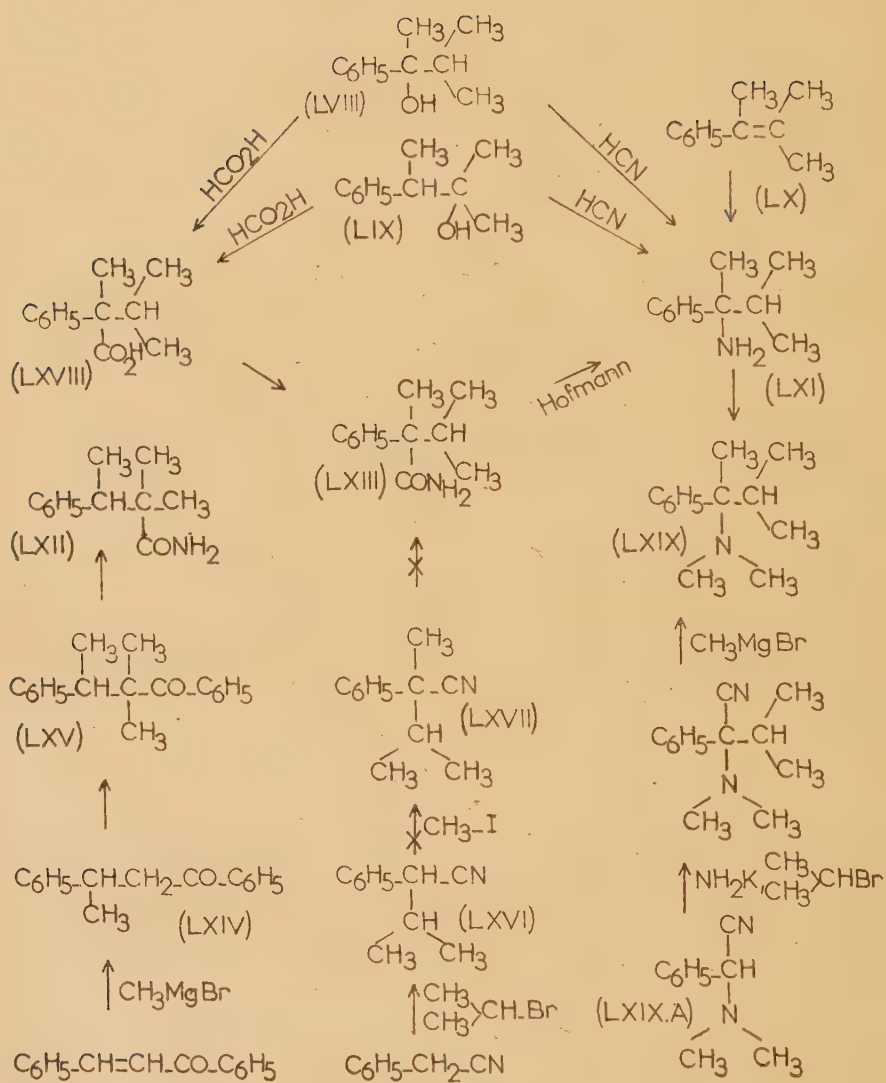


TABLEAU V

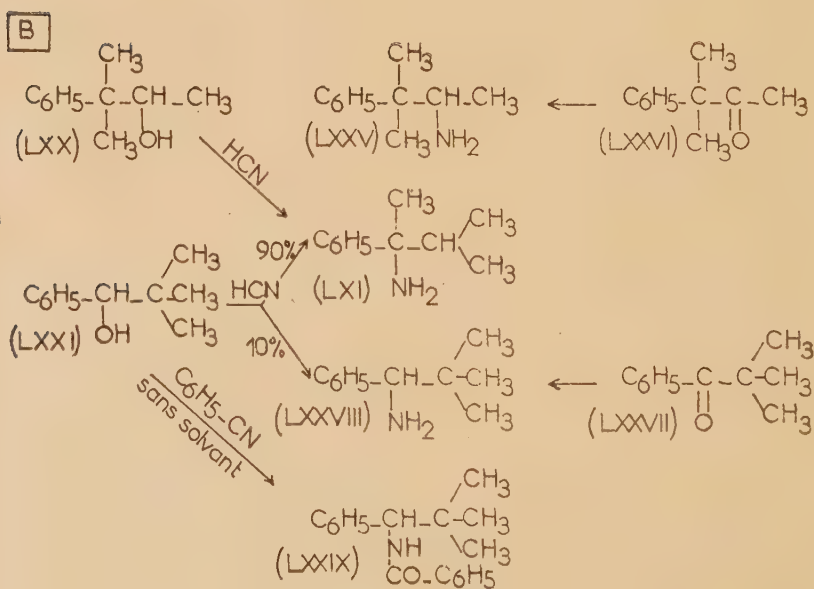
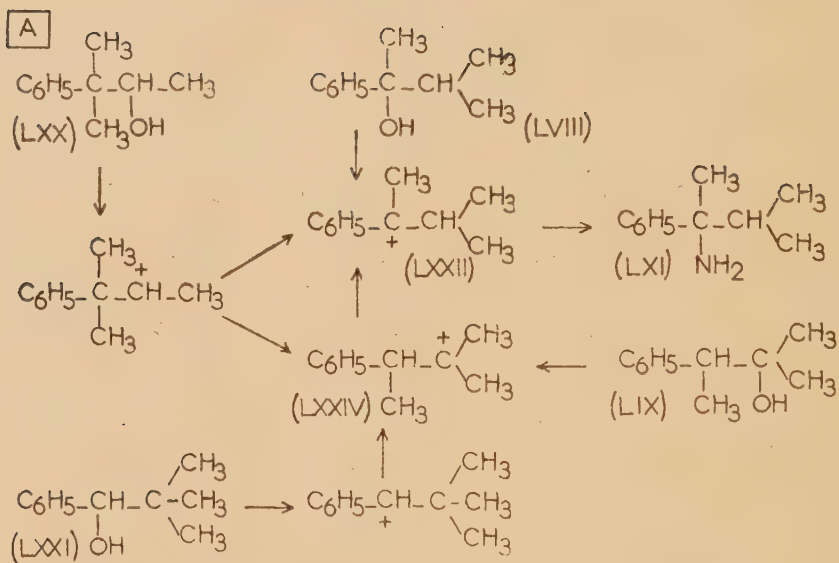
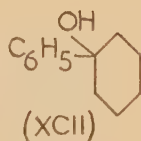
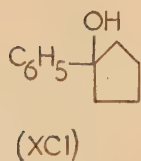
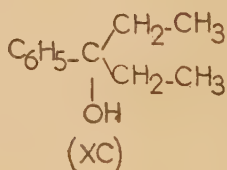
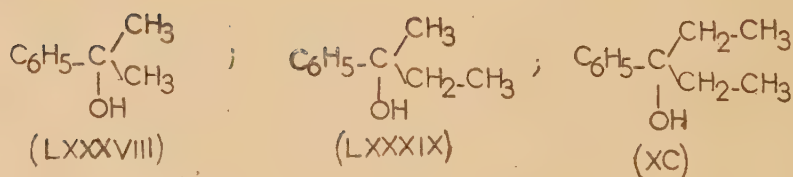
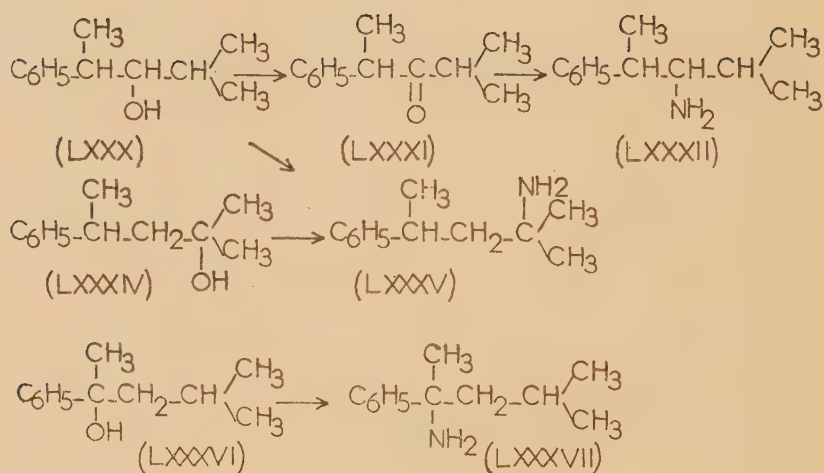


TABLEAU VI



TABΛEAU VII

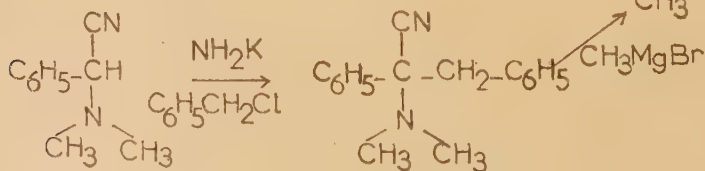
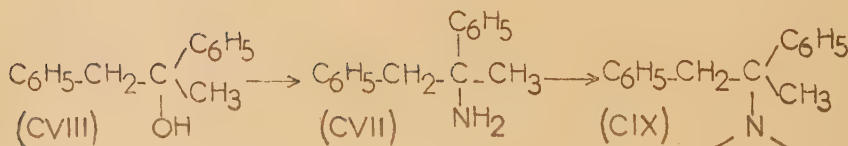
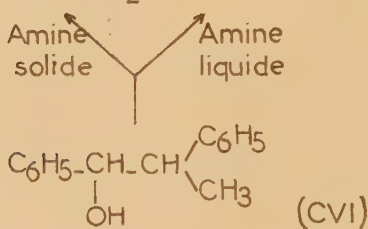
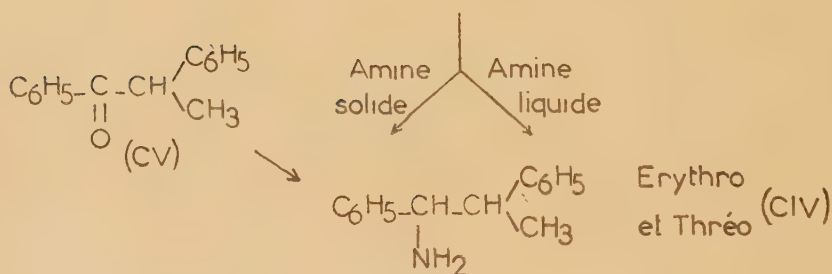
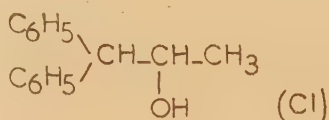


TABLEAU VIII

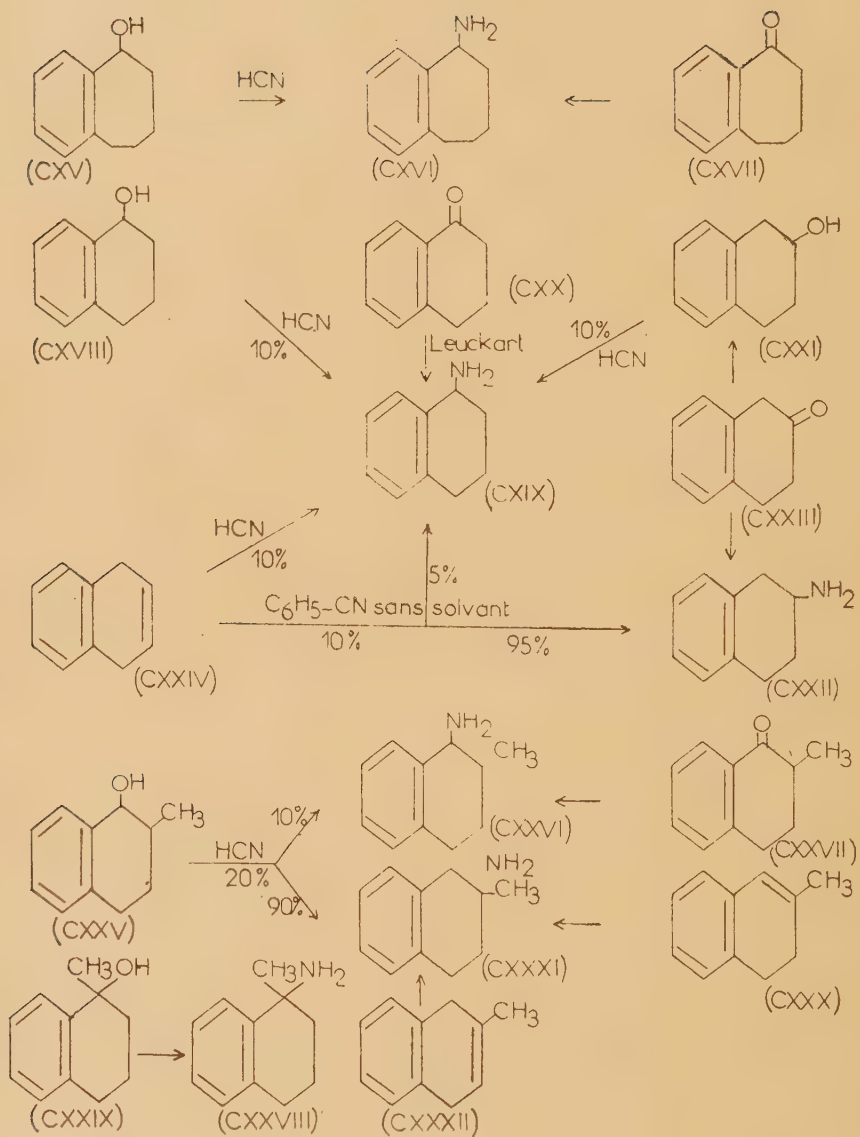
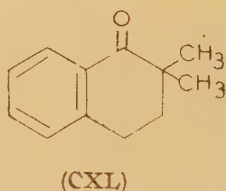
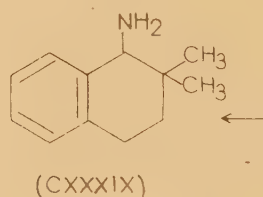
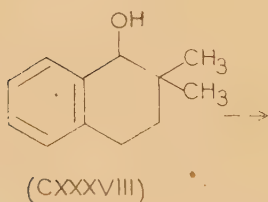
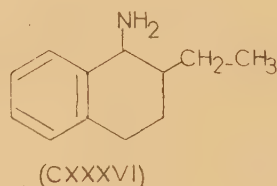
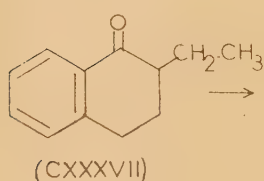
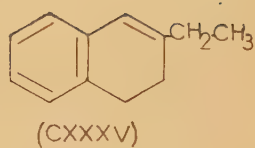
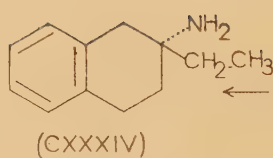
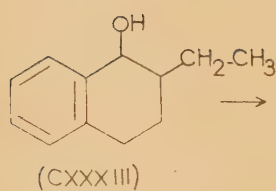


TABLEAU IX



CONCLUSION

Nous devons pour terminer dégager les lignes générales de notre exposé.

Nous avons d'abord montré que l'introduction d'un groupement phényle rend impossible un certain nombre de transpositions qui étaient de règle générale en série aliphatique.

Puis l'étude du phényl-1 propanol-2 nous a permis de mettre en évidence la possibilité de transposition d'un ion aliphatique secondaire en un ion benzylique secondaire plus stable. Nous avons ensuite montré qu'un ion benzylique secondaire est vraisemblablement moins stable qu'un ion aliphatique tertiaire. De plus l'étude de l'allylbenzène nous a permis de dégager la différence de comportement qu'il peut y avoir dans une réaction acido-catalysée, entre un alcool et un carbure éthylénique.

Il était connu que la réaction de Ritter ne s'effectuait pas avec les alcools primaires. Les mauvais rendements obtenus avec certains dialcoylphénylcarbinols donnent un aperçu de la limite à partir de laquelle la réactivité de l'ion est trop faible pour que ce dernier puisse s'additionner aux nitriles.

En abordant l'étude de la série des benzocyclanols, nous avons montré que les résultats obtenus avec les phénylcarbinols ne sont pas toujours transposables à cette série.

En conclusion, nous devons cependant reconnaître que si, a posteriori, on peut interpréter les résultats obtenus plus ou moins simplement d'ailleurs, il est souvent difficile de prévoir quel processus va emprunter la réaction. Ces réactions sont sous la dépendance d'un tel nombre de facteurs, effets inductifs, « driving force » due à la participation d'un groupement voisin, effet d'hyperconjugaison, effet stérique, énergie de solvation des ions transitoires, etc..., qu'une évaluation de leur importance respective ne pourra être acquise que par l'étude d'un nombre toujours plus grand de systèmes structuraux différents.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. WIELAND et E. DORRER. — *Ber.*, 1930, **63**, 404.
- [2] J.-J. RITTER et P. MINIERI. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4045.
- [3] J.-J. RITTER et J. KALISH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4048.
- [4] M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 57.
- [5] R. JACQUIER et H. CHRISTOL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 556.
- [6] R. JACQUIER et H. CHRISTOL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 596.
- [7] R. JACQUIER et H. CHRISTOL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 600.
- [8] H. CHRISTOL, R. JACQUIER et M. MOUSSERON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1027.
- [9] C.-K. INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* Cornell. — University Press, 1953.
- [10] S. WINSTEIN, B. MORSE, E. GRUNWALD, K. SCHREIDER et J. CORSE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1113.
— S. WINSTEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 63 C.
- [11] D.-J. CRAM. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3863.
- [12] T.-L. CAIRNS, P.-J. GRAHAM, P.-L. BARRICK et R.-S. SCHREIBER. — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 751.
- [13] E.-J. TILLSMANNS et J.-J. RITTER. — *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 839.
- [14] A.-I. MEYERS et J.-J. RITTER. — *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 1918.
- [15] T.-L. CAIRNS, P.-J. GRAHAM, P.-L. BARRICK et R.-S. SCHREIBER. — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 753.
- [16] G.-B. PAYNE et C.-W. SMITH. — *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 1680.
- [17] NEWMAN. — *Steric Effects in Organic Chemistry*, Willey, 1956.
- [18] H. BROWN, R. FLETCHER et R. JOHANNESSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 212.
- [19] H. BROWN et M. BORKOWSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1894.
- [20] C. PREVOST et H. DONZELOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **198**, 104.
- [21] R.-T. ARNOLD, J.-S. BUCKLEY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1781.
- [22] P.-A. SMITH et D. BAER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6135.
— P.-A. SMITH, D. BAER et S. EDGE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4564.

- [23] I. ELPIMOFF-FELKIN et B. TCHOUBAR. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 799.
- [24] E. DIEUZEIDE. — *Thèse Montpellier*, 1960.
- [25] H. BODOT, E. DIEUZEIDE et J. JULLIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1086.
- [26] H. KOCH et W. HAAF. — *Ann. Chem.*, 1958, **618**, 261.
- [27] R. SCOTT et J. GAYLE. — *J. Org. Chem.*, 1953, **18**, 740.
- [28] J.-B. LEVY. R.-W. TAFT et L.-P. HAMMETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1253.
- [29] C.-G. SWAIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1119.
- [30] N. KORNBLUM et DON C. IFFLAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2137.
- [31] E.-J. BERRY et M. BENDER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2290.
- [32] ALEXANDER. — *Principles of Ionic Organic Reactions*, Willey, p. 41.
- [33] H.-D. MOED, J. VAN DIJK et H. NIEWINO. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 919.
- [34] H.-M. TAYLOR et C.-R. HAUSER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1960.
- [35] P.-S. SKELL et C.-R. HAUSER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2633.
- [36] F.-C. WHITMORE et H. ROTHROCK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3431.
- [37] A. BRODHAG et C.-R. HAUSER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3025.
- [38] G. BADDELEY, J. CHADEWICK et H.-T. TAYLOR. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 2405.
- [39] S. CHIAVARELLI, E.-F. ROGERS, G.-B. MARINO et BETTOLO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 347.
- [40] S. CHIAVARELLI et Coll. — *Chem. Abs.*, 1955, **49**, 205.
- [41] J.-J. RITTER et L.-S. LUSKIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5577.
- [42] C.-G. OVERBERGER et J. TANNER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 369.
- [43] R. RIEMSCHNEIDER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 844.
- [44] P. RAMART et P. AMAGAT. — *Ann. Chim.*, 1927, **20**, 8-263.
- [45] L. HELLERMAN, M.-L. COHN et R.-E. HOEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1716.
- [46] P.-A. LEVÈNE et R.-E. MARKER. — *J. Biol. Chem.*, 1933, **103**, 373.
- [47] M. MOUSSERON, R. JACQUIER et R. ZAGDOUN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 201.
- [48] D.-J. CRAM et F.-A. ABD ELHAFEZ. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 28.
- [49] D.-J. CRAM. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 339 et 1956, **78**, 791.
- [50] C. MARTIN. — *Thèse, Montpellier*, 1958.
- [51] E.-S. COOK et A.-J. HILL. — *J. Amer. Soc. Chem.*, 1940, **62**, 1996.
- [52] M. MÉTAYER. — *Ann. Chim.*, 1949, (12), **4**, 196.
- [53] Ph. GOLD-AUBERT. — *Arch. Sci.*, 1958, **11**, 252.
- [54] R.-P. MARIELLA et R.-R. RAUBE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 521.
- [55] J.-D. ROBERTS, C.-W. SAUER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3928.
- [56] C.-M. SUTER et A.-W. WESTON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 533.
- [57] ORG. SYNTHESSES. Coll. Vol. I, page 78.

- [58] K.-E. HAMLIN et M. FREIFELDER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 369.
- [59] M. GAIGNON. — *Thèse*, Montpellier, page 19.
- [60] H.-E. ZAUGG et B.-W. HAROLD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3006.
- [61] H.-O. HOUSE et E.-J. GRUBBS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4733.
- [62] W.-H. SAUNDERS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 6127.
- [63] F. THOMSON et C. MARVEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2621.
- [64] R.-P. OSSORIO et F.-G. HERRERA. — *Chem. Abst.*, **50**, 1956, 208b.
- [65] C.-R. HAUSER et W.-R. BRASEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1653.
- [66] M. THIEL, W. SCHAEFFER et F. ASINGER. — *Ann.*, 1958, **613**, 128.
- [67] M. GAIGNON. — *Thèse*, Montpellier, page 21.
- [68] J. WALLACH. — *Chem. Zbl.*, 1899, **2**, 1047.
- [69] M. BODROUX. — *Bull. Soc. Chim.* 1910, (4), **7**, 847.
- [70] J. LÉVY et J. SFIRAS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), **49**, 1830.
- [71] ORG. SYNTH. — 1949, **29**, 38.
- [72] J. LÉVY-GALLAIS et ABRAGAM. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, (4), **43**, 873.
- [73] V. MEYER et DELKENS. — *B.*, 1888, **21**, 1298.
- [74] SYNTHÈSES ORGANIQUES. — Vol. II, p. 361.
- [75] H. CHRISTOL. — *Thèse*, Montpellier, 1954, p. 13.
- [76] H. CHRISTOL, Y. DELHOSTE et M. MOUSSERON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1238.
- [77] K. HUNTER. — *J. Chem. Soc. of London*, **75**, 610.
- [78] E.-S. COOK et A.-J. HILL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1996.
- [79] J. SAND et O. GENSSLER. — *Ber.*, 1903, **36**, 3705.
- [80] H. ADKINS et J.-W. DAVIES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **71**, 2955.
-

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	9
Introduction	11
CHAPITRE I	
Alcools benzyliques secondaires possédant au moins un atome d'hydrogène sur le carbone en β du phényle	14
CHAPITRE II	
Phényl-1 propanol-2 et allylbenzène	20
CHAPITRE III	
Benzylcarbinols tertiaires	26
CHAPITRE IV	
Phénylcarbinols tertiaires	32
CHAPITRE V	
Etude de quelques diphénylcarbinols	41
CHAPITRE VI	
Application de la réaction de Ritter aux benzocyclanols	48
PARTIE EXPÉRIMENTALE	55
Tableaux	85-94
CONCLUSION	95
Bibliographie	97

DEUXIÈME THÈSE :

DIFFÉRENTES MÉTHODES DE COMPTAGE DU C^{14}

Vu et approuvé :

Montpellier, le 13 octobre 1960.

Le Doyen

de la Faculté des Sciences de Montpellier :

P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 15 octobre 1960.

Le Recteur

de l'Académie de Montpellier :

G. RICHARD.

